

● 本 国 特 許 ●
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

27.10.99

REC'D 20 DEC 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 9月18日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第282087号

09/554794

出 願 人
Applicant (s):

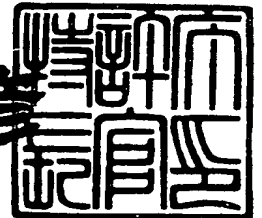
キヤノン株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3083715

【書類名】 特許願

【整理番号】 3800151

【提出日】 平成10年 9月18日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明の名称】 電極構造体及び二次電池

【請求項の数】 39

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 川上 総一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 浅尾 昌也

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

 【識別番号】 100069017

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

 【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 015417

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極構造体及び二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも電気化学反応でリチウムと合金化する非晶質相を有した金属から成ることを特徴とする電極構造体。

【請求項 2】 前記電極構造体の構成成分である非晶質相の金属が、

(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される二種類以上の金属元素から少なくとも成る合金、

(b) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種類以上の金属元素と、遷移金属元素もしくは希土類金属元素から少なくとも成る合金、

(c) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種類以上の金属元素と、メタロイド元素から少なくとも成る合金、

(d) メタロイド元素から選択される一種類以上の金属元素と、遷移金属元素もしくは希土類金属元素から少なくとも成る合金、
から選択される合金であることを特徴とする請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 3】 前記遷移金属元素が、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される一種類以上の元素であることを特徴とする請求項 2 記載の電極構造体。

【請求項 4】 前記希土類金属元素が、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される一種類以上の元素であることを特徴とする請求項 2 記載の電極構造体。

【請求項 5】 前記メタロイドが、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される一種類以上の元素であることを特徴とする請求項 2 記載の電極構造体。

【請求項 6】 前記合金が、Li元素を 2%以上 30%以下含有することを特徴とする請求項 2 記載の電極構造体。

【請求項 7】 前記合金が、N, Sから選択される一種類以上の元素を 1%以上 30%以下含有することを特徴とする請求項 2 記載の電極構造体。

【請求項 8】 前記電極構造体が、少なくとも、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体と、前記非晶質相を有した金属から成る層とから構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 9】 前記電極構造体の非晶質相を有した金属から成る層が集電体上に形成されていることを特徴とする請求項 8 記載の電極構造体。

【請求項 10】 前記電極構造体の構成成分である非晶質相を有した金属がスズの合金であることを特徴とする請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 11】 前記電極構造体の構成成分である非晶質相を有した金属がスズの合金であることを特徴とする請求項 8 または 9 記載の電極構造体。

【請求項 12】 前記電極構造体の前記非晶質相を有した金属から成る層の集電体近傍のスズ元素の濃度が、前記非晶質相を有した金属から成る層の中心部のスズ元素の濃度より低いことを特徴とする請求項 11 記載の電極構造体。

【請求項 13】 前記電極構造体の前記非晶質相を有した金属から成る層の集電体近傍のスズ元素の濃度が、電極構造体表面近傍のスズ元素の濃度より低いことを特徴とする請求項 11 記載の電極構造体。

【請求項 14】 前記電極構造体の中心部の集電体表面から前記電極構造体表面近傍にかけてスズ元素の濃度勾配を持たせたことを特徴とする請求項 12 または 13 記載の電極構造体。

【請求項 15】 前記電極構造体の 50 重量%以上を前記非晶質相を有した金属が占める請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 16】 前記前記非晶質相を有した金属の 30 重量%以上が非晶質相である請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 17】 前記非晶質相を有した金属から成る層が、有機高分子材料を含有する請求項 8 または 9 記載の電極構造体。

【請求項 18】 前記非晶質相を有した金属から成る層が、炭素材料を含有する請求項 8、請求項 9 または請求項 17 記載の電極構造体。

【請求項 19】 リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池の負極に用いられる請求項 1 乃至 18 のいずれかの項に記載の電極構造体。

【請求項20】 電気化学反応でリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池であって、少なくとも負極、電解質、正極から構成され、該負極が、少なくとも充電時の電気化学反応でリチウムと合金化する非晶質相を有した金属から成ることを特徴とする二次電池。

【請求項21】 前記負極の構成成分である非晶質相の金属が、

(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される二種類以上の金属元素から少なくとも成る合金、

(b) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種類以上の金属元素と、遷移金属元素もしくは希土類金属元素から少なくとも成る合金、

(c) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種類以上の金属元素と、メタロイド元素から少なくとも成る合金、

(d) メタロイド元素から選択される一種類以上の金属元素と、遷移金属元素もしくは希土類金属元素から少なくとも成る合金、

から選択される合金であることを特徴とする請求項20記載の二次電池。

【請求項22】 前記遷移金属元素が、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される一種類以上の元素であることを特徴とする請求項21記載の二次電池。

【請求項23】 前記希土類金属元素が、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される一種類以上の元素であることを特徴とする請求項21記載の二次電池。

【請求項24】 前記メタロイドが、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される一種類以上の元素であることを特徴とする請求項21記載の二次電池。

【請求項25】 前記合金が、Li元素を2%以上30%以下含有することを特徴とする請求項21記載の二次電池。

【請求項26】 前記合金が、N, Sから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有することを特徴とする請求項21記載の二次電池。

【請求項27】 前記負極が、少なくとも、電気化学反応でリチウムと合金

化しない材料から成る集電体と、前記非晶質相を有した金属から成る層とから構成されていることを特徴とする請求項 20 記載の二次電池。

【請求項 28】 前記負極の非晶質相を有した金属から成る層が集電体上に形成されていることを特徴とする請求項 27 記載の二次電池。

【請求項 29】 前記負極の構成成分である非晶質相を有した金属が、スズの合金であることを特徴とする請求項 20 記載の二次電池。

【請求項 30】 前記負極の構成成分である非晶質相を有した金属が、スズの合金であることを特徴とする請求項 27 または 28 記載の二次電池。

【請求項 31】 前記負極の非晶質相を有した金属から成る層の集電体近傍のスズ元素の濃度が、前記非晶質相を有した金属から成る層の中心部のスズ元素の濃度より低いことを特徴とする請求項 30 記載の二次電池。

【請求項 32】 前記負極の非晶質相を有した金属から成る層の集電体近傍のスズ元素の濃度が、電極構造体表面近傍のスズ元素の濃度より低いことを特徴とする請求項 30 記載の二次電池。

【請求項 33】 前記負極の非晶質相を有した金属から成る層の集電体近傍から電解質と接する前記負極表面近傍にかけてスズ元素の濃度勾配を持たせたことを特徴とする請求項 27 または 28 記載の二次電池。

【請求項 34】 前記負極の 50 重量%以上を前記非晶質相を有した金属が占める請求項 20 記載の二次電池。

【請求項 35】 前記負極の構成材料である非晶質相を有した金属の 30 重量%以上が非晶質相である請求項 20 記載の二次電池。

【請求項 36】 前記非晶質相を有した金属から成る層が、有機高分子材料を含有する請求項 27 または 28 記載の二次電池。

【請求項 37】 前記非晶質相を有した金属から成る層が、炭素材料を含有する請求項 27、請求項 28 または請求項 36 記載の二次電池。

【請求項 38】 前記正極が少なくとも充放電反応でリチウムイオンのインターカレートもしくはデインターカレートする化合物から成り、該化合物が少なくとも非晶質相を有していることを特徴とする請求項 20 記載の二次電池。

【請求項 39】 前記正極が少なくとも充放電反応でリチウムイオンのイン

ターカレートもしくはデインターカレートする金属酸化物から成り、該金属酸化物が少なくとも非晶質相を有していることを特徴とする請求項 20 記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極構造体、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用したリチウム二次電池に関する。より詳細には、本発明は高容量でサイクル寿命の長い、電極構造体と、それを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、大気中に含まれる CO_2 ガス量が増加しつつある為、室温効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、燃焼により CO_2 ガスを多量に排出するため新たな火力発電所は、建設することが難しくなっている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、余剰電力である夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されつつある。

【0003】

また、 CO_x 、 NO_x 、炭化水素などを含む大気汚染にかかわる物質を排出しないという特徴を有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0004】

このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウムイオンを層間からデインターカレートするリチウムインターカレーション化合物を正極物質に、リチウムイオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の層間

にインターカレートできるグラファイトに代表されるカーボン材料を負極物質に用いたロッキングチェアー型のいわゆる“リチウムイオン電池”の開発が進み、一部実用化されつつある。

【0005】

しかし、この“リチウムイオン電池”では、カーボン材料で構成される負極は理論的には炭素原子当たり最大1/6のリチウム原子しかインターカレートできないため、金属リチウムを負極物質に使用したときのリチウム一次電池に匹敵する高エネルギー密度の二次電池は実現できない。もし、充電時に“リチウムイオン電池”のカーボンからなる負極に理論量以上のリチウム量をインターカレートしようとした場合あるいは高電流密度の条件で充電した場合には、カーボン負極表面にリチウム金属がデンドライト（樹枝）状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰り返しで負極と正極間の内部短絡に至る可能性がありグラファイト負極の理論容量を越える“リチウムイオン電池”では十分なサイクル寿命が得られていない。

【0006】

一方、金属リチウムを負極に用いる高容量のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化に至っていない。その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して絶縁膜が形成されていたり、金属リチウム箔表面が平坦でなく電界が集中する箇所があり、これが原因で充放電の繰り返しによってリチウム金属がデンドライト状に成長し、負極と正極間の内部短絡を引き起こし寿命に至ることにあると、考えられている。

【0007】

また、上述のリチウムのデンドライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡部において短時間に消費されるため、電池が発熱したり、電解液の溶媒が熱により分解してガスを発生し、電池内の内圧が高まったりすることがある。いずれにしても、デンドライトの成長により、短絡による電池の損傷や寿命低下が引き起こされ易くなる。

【0008】

上述の金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点である、金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑えるために、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法が提案されている。しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命が十分に延びないこと、金属リチウムを負極に用いた電池に匹敵するエネルギー密度は十分に得られないこと、などの理由から、広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

【0009】

この他、充電時にリチウムと合金を形成する金属として、前記のアルミニウムや、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、鉛、ビスマス等が挙げられており、これら金属や、これら金属からなる合金、及び、これら金属とリチウムの合金を負極に用いた二次電池が、特開平8-64239号公報、特開平3-62464号公報、特開平2-12768号公報、特開昭62-113366号公報、特開昭62-15761号公報、特開昭62-93866号公報、特開昭54-78434号公報に開示されている。

【0010】

しかし、これら公開公報に記載の二次電池では負極の形状を明示しておらず、また上記合金材料を一般的な形状である箔状を含む板状部材とし二次電池（リチウムを活性物質とした二次電池）の負極として用いた場合、電極材料層における電池反応に寄与する部分の表面積が小さく、大電流での充放電が困難である。

【0011】

更に、上記合金材料を負極として用いた二次電池では、充電時のリチウムとの合金化による体積膨張、放出時に収縮が起こり、この体積変化が大きく、電極が歪みを受けて亀裂が入る。そして、充放電サイクルを繰り返すと微粉化が起こり、電極のインピーダンスが上昇し、電池サイクル寿命の低下を招くという問題があるために実用化には至っていないのが現状である。

【0012】

一方、8TH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIESのEXTENDED ABSTRACTS WED-02 (P69~72) において、直径0.07mmの銅ワイヤーに、電気化学的に、

スズ、もしくはスズ合金を堆積させることで、粒子サイズの細かい（200～400nm）層を形成することができ、堆積層の厚みを薄く（約3μm）した電極とリチウムを対極にした電池で、充放電サイクル寿命が向上すると報告されている。

【0013】

上記文献では、0.25mA/cm²の電流密度で、1.7Li/Snまで充電し、0.9V vs Li/Li⁺までの放電を繰り返した評価において、直径1.0mmの銅線の集電体上に同様にスズ合金を堆積させて得られた粒子サイズ（粒径）が2000～4000nmの電極に対して、200～400nmのスズ粒子の電極が約4倍、Sn_{0.91}Ag_{0.09}合金電極が約9倍、Sn_{0.72}Sb_{0.28}合金電極が約11倍寿命が向上すると報告されている。

【0014】

しかし、上記文献は、対極にリチウムを用いて評価されたもので、実際の電池形態での結果は報告されておらず、また、前記のようなサイズの粒子からなる電極は、直径0.07mmの銅線の集電体上に堆積させて作製したものであり、実用的な電極形状のものではない。また、上述したように、直径1.0mmといった広い面積の領域上に同様の方法でスズ合金を堆積させた場合粒子サイズ（粒径）が2000～4000nmである層が形成されるが電池としての寿命が著しく低下している。

【0015】

特開平5-190171号公報、特開平5-47381号公報、特開昭63-114057号公報、特開昭63-13264号公報では、各種リチウム合金を使用した電池において、及び特開平5-234585号公報ではリチウム表面にリチウムと金属間化合物を生成しにくい金属粉を一様に負極に付着させデンドライトの析出を抑制し、充電効率を高めサイクル寿命を向上させた電池が開示されている。しかし、いずれも負極の寿命を飛躍的に伸ばす決定的な方法となり得ていない。

【0016】

「JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY」22（1992年）620～627頁には、表面がエッチングされたアルミ

ニウム箔を負極として用いたリチウム二次電池の報告が掲載されている。

【0017】

しかし、充放電サイクルを実用域まで繰り返した場合、アルミニウム箔が膨張収縮を繰り返し、亀裂が入ってしまい、集電性が低下するとともにデンドライトの成長が起こり、この場合でも実用レベルで使用可能なサイクル寿命を得ることはできない。

【0018】

このように、リチウム二次電池（以後充放電によるリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池を、カーボン材料を負極に用いる“リチウムイオン電池”も含めて、リチウム二次電池と呼ぶことにする）では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長寿命化が大きな課題となっている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、特にリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池に有用な電極構造体、サイクル寿命が長い、高エネルギー密度の二次電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも電気化学反応でリチウムと合金化する、非晶質相を有した金属から成る電極構造体を提供するものである。

【0021】

また、本発明は、少なくとも負極、正極、及び電解質を有し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用して充放電を行なう二次電池であって、該負極として、少なくとも充電時の電気化学反応でリチウムと合金化する、非晶質相を有した金属から成る電極構造体を用いる二次電池を提供するものである。

【0022】

さらに、前記電極構造体は、少なくとも、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体と、前記非晶質相を有した金属から成る層とから構成さ

れていることが好ましい。

【0023】

前記非晶質相を有する金属は、

(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される二種類以上の金属元素から少なくとも成る合金、

(b) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種類以上の金属元素と、遷移金属元素もしくは希土類金属元素から少なくとも成る合金、

(c) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種類以上の金属元素と、メタロイド元素から少なくとも成る合金、

(d) メタロイド元素から選択される一種類以上の金属元素と、遷移金属元素もしくは希土類金属元素から少なくとも成る合金、
から選択される合金であることが好ましい。

【0024】

前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される一種類以上の元素であることが好ましい。

前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される一種類以上の元素であることが好ましい。

前記メタロイドは、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される一種類以上の元素を含有することが好ましい。

【0025】

さらに、前記合金が、Li元素を3%以上30%以下含有することが好ましい。
また、前記合金が、N, Sから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有することも好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、電気化学反応でリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極に、少なくとも充電時の電気化学反応で

リチウムと合金化する、非晶質相を有した金属から成る電極構造体を使用することで、高容量で長寿命のリチウム二次電池を提供できることを見出した。

【0027】

〔電極構造体〕

図1は、本発明の電気化学反応でリチウムと合金化する、非晶質相を有した金属から成る電極構造体102の一実施態様の断面を模式的に示す概念図である。図1(a)は集電体100上に、リチウムと合金化する非晶質相を有した金属から成る電極材料層101が設けられた電極構造体102である。図1(b)では、非晶質相を有した金属から成る電極材料層101が設けられた電極構造体102が、粉末状の電気化学反応でリチウムと合金化する非晶質相を有した金属103と導電補助材104と結着剤105から構成されている。尚、同図では、集電体100の片面のみに電極材料層101が設けられているが、電池の形態によっては集電体100の両面に設けることができる。

【0028】

前記電気化学反応でリチウムとの合金を形成する金属が、非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に体積膨張が低減できる。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。

【0029】

以下では、電極構造体102の作製方法の一例について説明する。

(1) 図1(a)の電極構造体102において、リチウムと合金化する非晶質相を有した金属から成る電極材料層101は、スパッタリング、メッキ(電解メッキ、無電解メッキ)、超急冷法などの手法にて直接集電体100上に形成することができる。

(2) 図1(b)の電極構造体102において、粉末状のリチウムと合金化する非晶質相を有した金属103、導電補助材104、結着剤105を混合し、溶媒を添加して粘度を調整して、ペーストを調製する。ついで、ペーストを集電体100上に塗布し、乾燥して電極構造体102を形成する。必要に応じてロールプ

レス等で厚みを調整する。

【0030】

〔集電体100〕

集電体100は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは放電時の発生する電流を集電する役目を担っている。特に電極構造体100を二次電池の負極に適用する場合、集電体100を形成する材料としては、電気伝導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール、チタンから選択される一種類以上の金属材料から成るものが挙げられる。また、集電体の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約100 μm 程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”といわれる形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

【0031】

〔電極材料層〕

電極材料層は、電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非晶質相を有する金属から構成される層で、前記金属のみで構成された層であっても、粉末状の前記金属と導電補助材や結着剤としての高分子材などの複合化された層であってもよい。

【0032】

前記金属のみで構成された層は、単ロール法・双ロール法やgun法などの液体急冷法、メッキ法（電気化学反応による堆積方法）、スパッタリング法、熱CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法等の各種CVD（Chemical Vapor Deposition）法、電子ビーム蒸着法等の手法で形成される。非晶質相を形成するには、スパッタリング法、メッキ法、プラズマCVD法がより好ましい。

【0033】

前記複合化された層は、粉末状の前記金属に、適宜、導電補助材、結着剤を加え混合し、塗布し、加圧成形して形成される。容易に塗布できるようにするために、上記混合物に溶剤を添加してペースト状にすることも好ましい。上記の塗布

方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記主材と導電補助材と結着剤を、あるいは結着剤を混合せずに上記主材と導電補助材のみを、集電体上加圧成形して、電極材料層を形成することも可能である。

【0034】

粉末状の前記非晶質相を有する金属の調製方法としては、ボールミル、特に遊星ボールミル等による機械混合もしくはメカニカルアロイング、不活性ガス噴霧法や遠心噴霧法などの液体急冷法などが挙げられる。

【0035】

結着剤としては、高分子材料が好ましく、電池の電解液に安定なポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビリニデン、テトラフルオロエチレンポリマーなどのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類、ポリビニルアルコールなどの有機高分子材料がより好ましい。

【0036】

上記結着剤の電極材料層を占める割合は、充電時により多くの活物質量を保持するために、1～20重量%の範囲とすることが好ましく、2～10重量%の範囲とすることがより好ましい。

【0037】

導電補助材としては、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどの非晶質炭素や黒鉛構造炭素などの炭素材、ニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロム、などが用いられる。当該導電補助材としては、例えば炭素材料や金属材料を、好ましくは電極材料層の0～30重量%の範囲で配合して用いる。上記導電補助材の形状として好ましくは、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、針状、など、から選択される異なる二種類以上の形状を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体のインピーダンスを低減することができる。

【0038】

[非晶質金属]

前記電気化学反応でリチウムとの合金を形成する金属が、非晶質相を含有する

ことで、リチウムとの合金化時に体積膨張が低減できる。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。

【0039】

非晶質相を有する金属としては、

(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される二種類以上の金属元素から少なくとも成る合金、

(b) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種類以上の金属元素と、遷移金属元素もしくは希土類金属元素から少なくとも成る合金、

(c) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種類以上の金属元素と、メタロイド元素から少なくとも成る合金、

(d) メタロイド元素から選択される一種類以上の金属元素と、遷移金属元素もしくは希土類金属元素から少なくとも成る合金、
から選択される合金であることが好ましい。

【0040】

前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される一種類以上の元素であることが好ましい。

前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される一種類以上の元素であることが好ましい。

前記メタロイドは、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される一種類以上の元素を含有することが好ましい。

【0041】

さらに、前記非晶質金属相は、Sn元素、もしくはSi元素を含有していることがより好ましい。より具体的なSn元素、Si元素から成る電気化学的にリチウムと合金化する非晶質相を有する合金としては、Sn-Co合金、Sn-Ni合金、Sn-Si合金が代表例として挙げられる。

単独で電気化学的にリチウムと合金化する、Sn, Si, Al, Pb, Sb, などの金属元素の電極材層中の濃度は、電極構造体の中心部の集電体付近では低く、二次電池の電極として使用した場合の電解質と接する側で高く、濃度勾配があるのが好ましい。これによって、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮に起因する集電体と電極材料層との界面でののはがれを抑制することがさらに可能になる。

【0042】

さらに、前記合金が、Li元素を2%以上30%以下含有することが好ましく、5%以上10%以下含有することがより好ましい。前記合金が、Li元素を含有することによって、前記合金を負極に用いたりリチウム二次電池を作製した場合には、充放電時のリチウムの不可逆量も低減することができる。また、前記合金が、N, S, Se, Teから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有することも好ましい。N, S, Se, Te 元素を含有することで、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮をさらに抑制することが可能になる。上記Li, N, S, Se, Teの合金への添加は、合金調製時又は調製後に、Li-Alなどの各種リチウム合金、チッ化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムの混合することによって、可能である。

【0043】

非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープなX線回折チャートのピークはピークの半価幅が広がり、よりブロードとなる。前記非晶質相を有する金属は、 2θ に対する回折強度のX線回折チャートの主ピークの半価幅が、 0.2° 以上であることが好ましく、 0.5° 以上であることがより好ましい。

【0044】

特に、金属スズ、もしくはスズ-リチウム合金をリチウム電池の負極に用いた場合、スズ1原子当たり最大4.4のリチウム原子を取り込ますことが知られており、単位重量当たりの理論容量は、 790Ah/kg であり、グラファイトの 372Ah/kg よりも、2倍以上理論的に高容量化できるが、本発明では一例としてスズ合金の非晶質相を有する金属からなる電極材料層を最適に調製することで、このような理論的に高い容量を実用化でき、更に充放電サイクル寿命や良好な放電

特性などの他の性能についても共に向上させることができる。

【0045】

[電極材料層の平均粒径]

前述したように主材としての粒子の平均粒径を、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下の範囲内に制御することが好ましい。このような平均粒径の粒子からなる層を板状集電体上に良好に形成することができる。さらに平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0046】

[結晶子の大きさ]

前記非晶質相を含む金属の結晶子、特に電極構造体に対して充放電を行う以前（未使用の状態）での結晶子の大きさを、好ましくは 500\AA （オングストローム）以下の範囲に、より好ましくは 200\AA 以下の範囲に制御することがより好ましい。このように微細な結晶粒のものをを用いることによって、充放電時の電気化学反応をより円滑にすることができ、充電容量を向上できる、また、充放電時のリチウムの出入りによって生じる歪みを小さく抑えて、サイクル寿命を伸ばすことが可能になる。

【0047】

尚、本発明において、粒子の結晶子の大きさとは、線源に $\text{CuK}\alpha$ を用いたX線回折曲線のピークの半値幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定したものである。

【0048】

【数1】

$$L_c = 0.94\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Scherrerの式})$$

L_c : 結晶子の大きさ

λ : X線ビームの波長

β : ピークの半値幅

θ : 回折角

【0049】

[二次電池]

図2は、本発明の二次電池（リチウム二次電池）の一実施態様の断面を模式的に示す概念図であり、本発明の電極構造体である負極202と正極203が、イオン伝導体（電解質）204を介して対向し電池ハウジング（ケース）207内に収容され、負極202、正極203は、夫々負極端子205、正極端子206に接続している。

【0050】

本発明では、例えば図1（a）もしくは（b）に示すような電極構造体を負極202に用いることによって、負極202は充電時にリチウムと合金化しても膨張が少ない非晶質相を有する金属からなっているために、充放電を繰り返しても、電池ハウジング207内での膨張収縮が少なく、膨張収縮による電極材料層（充電時にリチウムを保持する層）の疲労破壊が小さく、充放電サイクル寿命の長い二次電池を作ることが可能になる。さらに、非晶質相を有し、結晶子サイズが小さい金属は電気化学的にリチウムとより均一に合金化され、放電時のリチウムの放出もスムーズに行われることによって、良好な放電特性が得られる。

【0051】

（負極202）

前述した本発明のリチウム二次電池の負極202は、前述した本発明の電極構造体102に用いるものが同様に使用できる。

【0052】

（正極203）

前述した本発明の電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の対極となる正極203は、少なくともリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から形成された層と集電体から成る。さらに該正極活物質から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる正極活物質と結着剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料から成るのが好ましい。

【0053】

リチウム二次電池に用いるリチウムイオンのホスト材となる正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、リチウム-遷移金属酸

化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物が用いられる。遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物の遷移金属元素としては、例えば、d殻あるいはf殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Auが好適に用いられる。

【0054】

上記正極活物質（正極材料）もインターカレートするリチウムイオンの量（すなわち蓄電容量）を多くするために、非晶質相を有した材料を使用するのがより好ましい。非晶質相を有する正極活物質は前記負極を構成する非晶質相を有した金属と同様にX線回折結果とScherrerの式から計算される結晶子サイズは500 Å（オングストローム）以下の範囲であることが好ましく、200 Å以下の範囲であることがより好ましい。負極材料の金属同様（回折角 2θ に対するX線回折強度の）X線回折チャートの 2θ に対する主ピークの半価幅が 0.2° 以上であることが好ましく、 0.5° 以上であることがより好ましい。

【0055】

上記正極活物質の形状が粉末である場合には、結着剤を用いるか、焼結させて正極活物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、上記正極活物質粉の導電性が低い場合には、前記電極構造体の活物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記集電体及び導電補助材並びに結着剤としては、前述した本発明の電極構造体（102）に用いるものが同様に使用できる。

【0056】

（イオン伝導体204）

本発明のリチウム二次電池のイオン伝導体には、電解液（支持電解質を溶媒に溶解させて調製した支持電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電解液を高分子ゲルなどでゲル化した固形化電解質、などのリチウムイオンの伝導体が使用できる。

【0057】

本発明の二次電池に用いるイオン伝導体の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

【0058】

支持電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等の酸、リチウムイオン (Li^+) とルイス酸イオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BPh_4^- (Ph:フェニル基)) からなる塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0059】

上記支持電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が使用できる。

【0060】

上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

【0061】

電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固形化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素とリン元素と酸素元素から成る酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子

錯体、などが挙げられる。固形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固形化したものが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマー、シリカゲルなどの吸液量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。上記ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタクリレートなどが用いられる。さらに、上記ポリマーは架橋構造のものがより好ましい。

【0062】

前記セパレータは、二次電池内で負極202と正極203の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。

【0063】

セパレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはマイクロポア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

【0064】

(電池の形状と構造)

本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0065】

以下では、図3、図4を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図3は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図4はスパイラル式円筒型電池の断面図を表している。これらのリチウム電池は、基本的には図2と同様な構成で、負極、正極、電解質・セパレータ、電池ハウジング、出力端子を有する。

【0066】

図3、図4において、301と403は負極、303と406は正極、304と408は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、305と409は正極端子（正極缶または正極キャップ）、302と407はイオン伝導体、306と410はガスケット、401は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁である。

【0067】

図3に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層を含む正極303と負極材料層を備えた負極301が少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体302を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶305内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ304により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット306が配置されている。

【0068】

図4に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体404上に形成された正極（材料）層405を有する正極と、負極集電体401上に形成された負極（材料）層402を有した負極403が、少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体407を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極406内に収容されている。また、当該負極缶406の開口部側には正極端子としての正極キャップ409が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット410が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。正極406については正極リード413を介して正極キャップ409に接続されている。又負極403については負極リード4

12を介して負極缶408と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。

【0069】

前述したように負極301の活物質層、負極403の活物質層402に、前述した本発明の粉末材料からなる層を用いる。

【0070】

以下では、図3や図4に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

- (1) 負極(301, 403)と成形した正極(303, 406)の間に、セパレータ(302, 407)を挟んで、正極缶(305)または負極缶(408)に組み込む。
- (2) 電解質を注入した後、負極キャップ(304)または正極キャップ(409)とガスケット(306, 410)を組み立てる。
- (3) 上記(2)を、かしめることによって、電池は完成する。

【0071】

なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空気中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0072】

上述のような二次電池を構成する部材について説明する。

【0073】

(絶縁パッキング)

ガスケット(306, 410)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図3と図4のように絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図4の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0074】

(外缶)

電池の外缶として、電池の正極缶または負極缶(305, 409)、及び負極キャップまたは正極キャップ(304, 408)から構成される。外缶の材料として

は、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

【0075】

図3では正極缶(305)が、図4では負極缶(408)が電池ハウジング(ケース)を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶または負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも鉄、亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0076】

(安全弁)

リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0077】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0078】

[非晶質相を有する金属材料の調製例]

実施例1

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径0.5～1.0ミクロンのニッケル粉末を元素比35:65で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17Gで1時間混合してSn-Ni合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuの $K\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図5に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Snに起因するX線回折チャートの主ピーク($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$)の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 1.07° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示

している。また、X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは125 Å（オングストローム）であった。

【0079】

実施例2

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径1～3ミクロンのコバルト粉末を元素比35：65で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17 Gで1時間混合してSn-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前と処理後のX線回折チャートは図6に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Snに起因するX線回折チャートの主ピーク（ $2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$ ）の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 0.87° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。また、X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは112 Åであった。

【0080】

実施例3

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径1～4ミクロンの銅粉末を元素比35：65で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17 Gで1時間混合してSn-Cu合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図7に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Snに起因するX線回折チャートの主ピーク（ $2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$ ）の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 0.53° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0081】

また、X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは123 Åであった。

【0082】

実施例4

平均粒径30ミクロンのマグネシウム-ニッケル合金(Mg₂Ni)粉末、平均粒径0.5~1.0ミクロンのニッケル粉末を元素比50:50で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17Gで2時間混合してMg-Ni合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図8に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。

【0083】

Mg₂Niに起因するX線回折チャートの主ピーク($2\theta = 45.1^\circ \pm 1.0^\circ$)の半価幅は、処理前では 0.22° であるが、処理後では 7.01° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは16.4Åであった。

【0084】

実施例5

平均粒径2~3ミクロンのシリコン粉末、平均粒径0.5~1.0ミクロンのニッケル粉末を元素比50:50で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17Gで1時間混合してSi-Ni合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図9に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Siに起因するX線回折チャートの主ピーク($2\theta = 28.4^\circ \pm 1.0^\circ$)の半価幅は、処理前では 0.12° であるが、処理後では 0.94° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0085】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは93Åであった。

【0086】

実施例6

平均粒径10ミクロンのスズ-ビスマス合金粉末(Sn:Bi=73:27元素比)、平均粒

径1～3ミクロンのコバルト粉末を元素比60：40で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17Gで2時間混合してSn-Bi-Ni合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図10に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Snに起因するX線回折チャートの主ピーク($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$)の半価幅は、処理前では0.17°であるが、処理後では0.23°となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0087】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは431Åであった。

【0088】

実施例7

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径1～3ミクロンの金属コバルト粉末、平均粒径2～3ミクロンのグラファイト粉末を元素比で40：50：10混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17Gで2時間混合してSn-Ni-C合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図11に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Snに起因するX線回折チャートの主ピーク($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$)の半価幅は、処理前では0.10°であるが、処理後では1.03°となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0089】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは99Åであった。

【0090】

実施例8

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径1～3ミクロンのコバルト粉末、平均粒径1～3ミクロンの窒化リチウム粉末を元素比40：50：10で混

合し、遊星ボールミル装置にて加速度17Gで2時間混合してSn-Co-Li-N合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図12に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Snに起因するX線回折チャートの主ピーク($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$)の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 1.10° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0091】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは92Åであった。

【0092】

実施例9

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径1～3ミクロンの金属コバルト粉末、平均粒径2～3ミクロンの黒鉛粉末、平均粒径100～200ミクロンのLi-Al合金(Li/Al=1:1)を元素比33.7:44.8:4.7:16.8で混合し、遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中加速度17Gで3時間混合してSn-Co-Li-Al-C合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図13に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはSnに起因する半価幅 0.10° の $2\theta = 32.0^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅 1.79° の $2\theta = 43.7^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0093】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは64Åであった。

【0094】

実施例10

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径1～3ミクロンの金属コバル

ト粉末、平均粒径2～3ミクロンの黒鉛粉末、平均粒径200メッシュ以下の金属マグネシウム粉末を元素比35.6:47.5:4.9:12.0で混合し、遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中加速度17Gで3時間混合してSn-Co-Mg-C合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図14に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはSnに起因する半価幅0.10°の2 θ =32.0°の主ピークは、処理後には半価幅2.31°の2 θ =43.3°の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0095】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは50Åであった。

【0096】

実施例11

平均粒径3ミクロンの金属アルミニウム粉末、平均粒径1～3ミクロンの金属コバルト粉末を元素比60:40で混合し、遊星ボールミル装置にて窒素ガス雰囲気中加速度17Gで1時間混合してAl-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図15に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはAlに起因する半価幅0.16°の2 θ =38.3°の主ピークは、処理後には半価幅1.16°の2 θ =44.2°の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0097】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは100Åであった。

【0098】

実施例12

平均粒径 325 メッシュ以下の金属インジウム粉末、平均粒径 1~3 ミクロンの金属コバルト粉末を元素比 33.3 : 66.7 で混合し、遊星ボールミル装置にて窒素ガス雰囲気中加速度 17 G で 1 時間混合して In-Co 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 16 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前は X 線回折チャートには In に起因する半価幅 0.11° の $2\theta = 32.8^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅 2.40° の $2\theta = 44.0^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0099】

X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 48 Å であった。

【0100】

実施例 13

平均粒径 200 ミクロンの金属亜鉛粉末、平均粒径 1~3 ミクロンの金属コバルト粉末を元素比 42.9 : 57.1 で混合し、遊星ボールミル装置にて窒素ガス雰囲気中加速度 17 G で 2 時間混合して Zn-Co 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 17 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前は X 線回折チャートには Zn に起因する半価幅 0.11° の $2\theta = 43.1^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅 1.25° の $2\theta = 44.6^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0101】

X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 90 Å であった。

【0102】

実施例 14

平均粒径 100~200 ミクロンの Li-Al 合金 (Li/Al = 1 : 1)、

平均粒径1～3ミクロンの金属コバルト粉末を元素比42.9:57.1で混合し、遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中加速度17Gで1時間混合してLi-Al-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図18に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはLi-AlとCoに起因する半価幅0.23°の2 θ =47.4°の主ピークは、処理後には半価幅1.18°の2 θ =44.6°の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0103】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは99Åであった。

【0104】

実施例15

平均粒径2～3ミクロンのシリコン粉末、平均粒径1～4ミクロンの金属銅粉末を元素比50:50で混合し、遊星ボールミル装置にて窒素ガス雰囲気中加速度17Gで2時間混合してSi-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図19に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはSiに起因する半価幅0.12°の2 θ =28.4°の主ピークは、処理後には半価幅2.06°の2 θ =44.7°の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0105】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは57Åであった。

【0106】

実施例16

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径1～3ミクロンの金属コバル

ト粉末を元素比66.5 : 33.5で混合し、アルゴンガス雰囲気中で溶融し、急冷法にて平均粒径7ミクロンのSn-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った。X線回折チャートは図20に示した。得られた金属粉末のX線回折チャートの $2\theta = 31.9^\circ$ の主ピークの半価幅は、 0.27° で、元の金属スズと金属コバルトの主ピークの半価幅より幅広いものであった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0107】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは356Åであった。

【0108】

[電極構造体の作製例]

実施例17

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

実施例1で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0109】

リチウムとの電気化学的な挿入脱離による膨張評価

得られた上記電極構造体をカソードとして、リチウム金属をアノードとして、電解液に1M（モル/リットル）の四フッ化ホウ酸リチウムLiBF₄のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの1 : 1混合溶液を用いて、カソード電流密度 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ で1.5時間通電して、カソードへリチウム金属析出（挿入反応）による合金化を行い、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で1.2V（v.s. Li/Li⁺）まで溶出（脱離反応）を行い、電極構造体の材料層の厚みの増加を測定してリチウムの挿入脱離後の膨張の割合を評価した。

【0110】

実施例 18

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

実施例 2 で得られた金属粉 95 重量%に、結着剤として 2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0111】

リチウムとの電気化学的な挿入脱離による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0112】

実施例 19

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

実施例 3 で得られた金属粉 95 重量%に、結着剤として 2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0113】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0114】

実施例 20

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

実施例 4 で得られた金属粉 95 重量%に、結着剤として 2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、

ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0115】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0116】

実施例21

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

実施例5で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0117】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0118】

実施例22

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

実施例6で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0119】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の

程度を評価した。

【0120】

実施例 23

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

実施例7で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0121】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0122】

実施例 24

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

実施例8で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0123】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0124】

実施例 25

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0125】

実施例 9 で得られた金属粉 95 重量%に、結着剤として 2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0126】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0127】

実施例 26

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 10 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0128】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0129】

実施例 27

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 11 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0130】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0131】

実施例 28

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 12 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0132】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の

膨張の程度を評価した。

【0133】

実施例 29

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 13 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0134】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0135】

実施例 30

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 14 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0136】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0137】

実施例 31

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 15 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0138】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0139】

実施例 32

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 16 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0140】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0141】

実施例 33

アセトンとイソプロピルアルコールで脱脂洗浄し乾燥した厚み $18 \mu\text{m}$ の銅箔をカソード、スズ板をアノードとし、カソードとアノード間を 6cm とし、下記組成の硫酸銅の添加をしない電解液中、液温 25°C で、攪拌を行いながら、カソードとアノード間に直流電界を印加して、カソード電流密度を、 $100\text{A}/\text{m}^2$ とし、 $20\text{C}/\text{cm}^2$ 通電して、スズ-ニッケル-イオウから構成される層を形成した。なお、この時のカソードとアノード間の電圧は 1V であった。

【0142】

〈電解液組成〉

硫酸第 1 スズ	40 g/l
硫酸ニッケル(II)ニアンモニウム 6 水和物	49 g/l
チオ硫酸ナトリウム 5 水和物	5 g/l
クエン酸三ナトリウム 2 水和物	60 g/l
ゼラチン	2 g/l

溶媒は水を用いた。

【0143】

水洗した後に、 60g/l の $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を溶解した水溶液中で、 60°C の液温で、60 秒間、処理した後に、水洗し、 150°C で減圧乾燥し電極構造体を作製した。

【0144】

得られたスズ-ニッケル-イオウから構成される電極材料層の厚みは約 40ミクロン であった。元素分析の結果、イオウの含有率は 20% 以下で、X線回折ピークは、金属スズ、金属ニッケルのピークとは異なり、半価幅の広い、非晶質相を有していると判断できるものであった。

【0145】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0146】

実施例 34

シリコンと金属ニッケルのターゲットを使用して、スパッタリング装置にて、18ミクロン厚の銅箔の上にシリコン-ニッケル合金層を形成した電極構造体を得た。得られた合金層を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った結果、ほとんどピークが観察されないX線回折チャートが得られた。なお、シリコン-ニッケル合金層は、1ミクロン厚であった。

【0147】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0148】

実施例 35

電極材料層の集電体との界面のスズ元素の濃度を低くするために、洗浄した厚み18ミクロンの銅箔上に、先ず実施例 1で得られた金属粉末に、平均粒径0.5~1.0ミクロンのニッケル微粉末と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、をそれぞれ重量比で47.5:47.5:2.5混合して、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、銅箔の両側に塗布乾燥して第一の電極材料層を形成した。

【0149】

更に、実施例 1で得られた金属粉末に、結着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、をそれぞれ重量比で95:2.5:2.5混合して、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、第一の電極材料層の上にスズ元素濃度の高い第二層を設け、塗布乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形して、片側の電極材料層が50ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0150】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0151】

参考例1

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末95重量%に、2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。なお、上記原料に使用した金属スズの一部を取りX線回折分析の結果のX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは898Å（オングストローム）であった。

【0152】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0153】

参考例2

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

平均粒径30ミクロンのマグネシウム-ニッケル合金(Mg₂Ni)粉末95重量%に、2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0154】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0155】

参考例3

平均粒径2～3ミクロンのシリコン粉末に、平均粒径0.5～1.0ミクロン

のニッケル微粉末と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、をそれぞれ重量比で47.5:47.5:2.5:2.5混合して、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0156】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0157】

参考例4

アセトンとイソプロピルアルコールで脱脂洗浄し乾燥した厚み18 μ mの銅箔をカソード、スズ板をアノードとし、カソードとアノード間を6cmとし、下記組成の硫酸銅の添加をしない電解液中、液温25℃で、攪拌を行いながら、カソードとアノード間に直流電界を印加して、カソード電流密度を、10mA/cm²とし、20C/cm²通電して、金属スズから構成される層102を形成した。

なお、この時のカソードとアノード間の電圧は1Vであった。

【0158】

(電解液組成)

硫酸第1スズ	40g/l
硫酸	60g/l
ゼラチン	2g/l

溶媒は水を用いた。

【0159】

水洗した後に、60g/l、Na₃PO₄·12H₂Oを溶解した水溶液中で、60℃の液温で、60秒間、処理した後に、水洗し、150℃で減圧乾燥し電極構造体を作製した。

【0160】

得られた金属スズから構成される電極材料層の厚みは40ミクロンであった

。得られたメッキ層のX線回折ピークは、金属スズのピークであり、半価幅の狭い、結晶相であると判断できるものであった。

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0161】

下記表 1 に、実施例 17～35 で作製した電極構造体のリチウムの電気化学的挿入脱離時の電極構造体の膨張率の結果を示した。

【0162】

実施例 17～19、実施例 22～32、及び実施例 35 における膨張率は、参考例 1 の膨張率に対する比を、実施例 20 は参考例 2 の膨張率に対する比を、実施例 21 と実施例 34 は参考例 3 の膨張率に対する比を、実施例 33 は参考例 4 の膨張率に対する比を示した。

【0163】

表 1 より 本発明の電極構造体を用いれば、膨張が抑えられることがわかった。

【0164】

【表 1】

表 1

実施例 / 参考例	膨張率の比
実施例 17 / 参考例 1	0.30
実施例 18 / 参考例 1	0.41
実施例 19 / 参考例 1	0.64
実施例 20 / 参考例 2	0.33
実施例 21 / 参考例 3	0.82
実施例 22 / 参考例 1	0.36
実施例 23 / 参考例 1	0.32
実施例 24 / 参考例 1	0.32
実施例 25 / 参考例 1	0.23
実施例 26 / 参考例 1	0.25
実施例 27 / 参考例 1	0.27
実施例 28 / 参考例 1	0.38
実施例 29 / 参考例 1	0.54
実施例 30 / 参考例 1	0.26
実施例 31 / 参考例 1	0.79
実施例 32 / 参考例 1	0.68
実施例 33 / 参考例 4	0.35
実施例 34 / 参考例 3	0.33
実施例 35 / 参考例 1	0.27

【0165】

[二次電池の作製例]

実施例36

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズ(13.9mmφ×50mm)のリチウム二次電池を作製した。以下では、図4を参照して、電池の各構成物の作製手順と、電池の組み立てについて負極の作製から説明する。

【0166】

(1) 負極403の作製手順

実施例17で作製した電極構造体を、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極403を得た。

【0167】

(2) 正極406の作製

① 酢酸リチウムと硝酸マンガンとを、1:2のモル比で混合しイオン交換水に溶解した水溶液を、350℃空気気流中に噴霧して分解反応させて、微粉末のリチウム-マンガン酸化物を調製した。

② 上記①で得られたリチウム-マンガン酸化物をさらに、空気気流中で700℃で熱処理した。

【0168】

③ 上記②において調製したリチウム-マンガン酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉3wt(重量)%とポリフッ化ビニリデン粉5wt%を混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを添加してペーストを作製した。

④ 上記③で得られたペーストを、厚み20μmのアルミニウム箔の集電体404の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、150℃で減圧乾燥して正極406を作製した。

【0169】

(3) 電解液の作製手順

① 十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを、等量混合した溶媒を調製した。

② 上記①で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩(LiBF₄)を1M(mol/l)溶解したものを電解液として用いた。

【0170】

(4) セパレータ407

厚み25ミクロンのポリエチレンの微孔セパレータを用いた。

【0171】

(5)電池の組み立て

組み立ては、露点-50℃以下の水分を管理した乾燥雰囲気下で全て行った。

① 負極403と正極406の間にセパレータ407を挟み、セパレータ/正極/セパレータ/負極/セパレータの構成になるようにうず巻き状に巻いて、チタンクラッドのステンレススチール材の負極缶408に挿入した。

② 次いで、負極リード412を負極缶408の底部にスポット溶接で接続した。

負極缶の上部にネッキング装置でくびれを形成し、ポリプロピレン製のガスケット410付の正極キャップ409に正極リード413をスポット溶接機で溶接した。

③ 次に、電解液を注入した後、正極キャップをかぶせ、かしめ機で正極キャップと負極缶をかしめて密閉し電池を作製した。

尚、この電池は負極の容量を正極に比べて大きくした正極容量規制の電池とした。

【0172】

実施例37

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に実施例18で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0173】

実施例38

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に実施例19で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0174】

実施例 39

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。
負極に実施例20で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の
手順で二次電池を作製した。

【0175】

実施例 40

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。
負極に実施例21で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の
手順で二次電池を作製した。

【0176】

実施例 41

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。
負極に実施例22で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の
手順で二次電池を作製した。

【0177】

実施例 42

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。
負極に実施例23で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の
手順で二次電池を作製した。

【0178】

実施例 43

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。
以下の操作で作製した正極を用いた点を除いて実施例42と同様の手順で二次
電池を作製した。すなわち、負極材料と正極材料ともに非晶質相を有する材料を
用いた。

【0179】

正極の作製は以下の手順で行った。

(2) 正極 406 の作製

- ① 0.25M (モル/リットル) の過マンガン酸ナトリウム1水和物 ($\text{NaMnO}_4 \cdot$

H₂O) 水溶液とフマル酸二ナトリウム水溶液を、NaMnO₄・H₂O / C₂H₂O₄Na₂が10 / 3のモル比になるように混合し攪拌の後、超音波照射して反応させた。

ついで、2.5Mの硫酸水溶液を（先の原料の過マンガン酸ナトリウム1水和物に対してモル比で1 / 4となるように）添加した。

② 上記①で得られた溶液を透析バックに入れてイオン交換水中で透析を行った。イオン交換水は随時新鮮なものに交換し、酸化マンガンのゾルを得た。

【0180】

③ 上記②において調製した酸化マンガンゾルを60℃で乾燥させた後、150℃で減圧乾燥し酸化マンガン粉を得た。ついで、得られた酸化マンガン粉をアルゴンガス雰囲気下でn-ブチルリチウムの2.5Mn-ヘキサン溶液に浸漬し、酸化マンガンにリチウムを挿入しリチウム-マンガン酸化物を得た。

④ 得られたリチウム-マンガン酸化物を空気気流中で450℃で熱処理を施した。なお、熱処理したリチウム-マンガン酸化物の一部を取りX線回折分析を行った結果、回折角に対するX線回折強度のピークはブロードで非晶質相を含有していることが分かった。X線回折チャートの2θに対する主ピークの半価幅は5°以上であった。

【0181】

⑤ 上記④において調製したリチウム-マンガン酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉3wt(重量)%とポリフッ化ビリニデン粉5wt%を混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを追加してペーストを作製した。

⑥ 上記⑤で得られたペーストを、厚み20ミリのアルミニウム箔の集電体404の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミリの調整した。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、150℃で減圧乾燥して正極406を作製した。

【0182】

実施例44

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に実施例24で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0183】

実施例45

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例25で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0184】

実施例46

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例26で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0185】

実施例47

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例27で作製した電極構造体を用いた点、及び以下の操作で作製した正極を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。すなわち、負極材料と正極材料ともに非晶質相を有する材料を用いた。

【0186】

正極の作製は以下の手順で行った。

【0187】

正極406の作製

①酢酸リチウムと五酸化バナジウム V_2O_5 をモル比で1:1に混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17.5Gの条件で2時間混合反応させて、リチウム-バナジウム酸化物を得た。得られたリチウム-バナジウム酸化物の一部を取りX線回折分析を行った結果、回折角に対するX線回折強度のピークはブロードで非晶質相を含有していることが分かった。

【0188】

②上記①において調製したリチウム-バナジウム酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉3wt(重量)%とポリフッ化ビリニデン粉5wt%を混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを添加してペーストを作製した。

【0189】

③上記②で得られたペーストを、厚み20ミクロンのアルミニウム箔の集電体404の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリードを超音波溶接機で接続し、150℃で減圧乾燥して正極406を作製した。

【0190】

実施例48

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例28で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0191】

実施例49

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例29で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0192】

実施例50

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例30で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0193】

実施例51

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例31で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0194】

実施例52

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例32で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の

の手順で二次電池を作製した。

【0195】

実施例 53

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に実施例33で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0196】

実施例 54

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に実施例35で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0197】

参考例 5

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に参考例1で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0198】

参考例 6

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に参考例2で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0199】

参考例 7

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に参考例3で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0200】

参考例 8

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

負極に参考例4で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0201】

参考例9

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

以下のように作製した負極を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で電池を作製した。すなわち、負極以外は実施例36と同じものを用いた。

【0202】

(負極の作製方法)

平均粒径6ミクロンのカーボン（グラファイト化メソフェーズ小球体）と結着剤のポリフッ化ビニリデン10重量%を混合し、N-メチル-2-ピロリドンと共に混練してペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側のカーボン層を80 μ mの厚み形成し、150℃で減圧乾燥して負極を作製した。

【0203】

電池の性能評価

実施例36から実施例54で作製した電池と参考例5から参考例8で作製した電池の、充放電サイクル試験を行い、電池の単位体積当たりのエネルギー密度と、サイクル寿命についての評価を行った。

【0204】

充放電サイクル試験の条件は、まず、正極活物質から計算される電気容量を基準として、0.1C（容量/時間の0.1倍の電流）の充放電と、10分の休止時間からなるサイクルを1サイクルとした。充放電試験は、充電より開始し、上記条件で3サイクル行い、電池容量は3サイクル目の放電電気量とし、単位体積あたりのエネルギー密度（Wh/L）については〔平均作動電圧（V）×電池容量（Ah）〕/電池体積（L）の値にて評価した。

【0205】

更に、サイクル寿命は、正極活物質から計算される電気容量を基準として、0.5C（容量/時間の0.5倍の電流）の充放電と、10分の休憩時間からなる

サイクルを1サイクルとして行い、電池容量の60%を下回ったサイクル回数により評価した。

【0206】

尚、実施例36～54、参考例5～8の電池の場合は充電のカットオフ電圧4.5V、放電のカットオフ電圧2.8Vに設定し、参考例9の電池の場合は充電のカットオフ電圧4.5V、放電のカットオフ電圧2.5Vに設定した。

【0207】

下記表2に、実施例36～54と参考例5～8で作製したリチウム二次電池の体積当たりのエネルギー密度、およびサイクル寿命の結果を示した。尚、エネルギー密度に関する評価結果は、参考例9の電池のエネルギー密度を1.00と規格化した値とした。また、サイクル寿命に関する評価結果は、実施例36～38、実施例41～50、実施例52の電池においては、参考例5の電池を、実施例39は参考例6の電池を、実施例40と51は参考例7の電池を、実施例53は参考例8の電池を、それぞれ1.00として規格化した値とした。

【0208】

【表2】

表 2

実施例	参考例 9 に対する エネルギー密度比	参考例に対するサイクル寿命比	
		サイクル寿命比	参考例
実施例 36	1.35	1.4	参考例 5
実施例 37	1.28	2.0	参考例 5
実施例 38	1.28	1.7	参考例 5
実施例 39	1.12	1.6	参考例 6
実施例 40	1.25	1.8	参考例 7
実施例 41	1.24	1.4	参考例 5
実施例 42	1.31	2.1	参考例 5
実施例 43	1.67	2.3	参考例 5
実施例 44	1.39	2.1	参考例 5
実施例 45	1.41	2.2	参考例 5
実施例 46	1.33	1.8	参考例 5
実施例 47	1.46	1.4	参考例 5
実施例 48	1.15	1.2	参考例 5
実施例 49	1.14	1.2	参考例 5
実施例 50	1.27	1.3	参考例 5
実施例 51	1.21	1.5	参考例 7
実施例 52	1.20	1.3	参考例 5
実施例 53	1.42	1.8	参考例 8
実施例 54	1.24	1.7	参考例 5
参考例 5	1.11	1.0	
参考例 6	1.05	1.0	
参考例 7	1.10	1.0	
参考例 8	1.51	1.0	
参考例 9	1.0	—	

【0209】

表 2 に示す結果より、本実施例の二次電池において、炭素材料(黒鉛構造炭素

材料)を負極に用いた参考例9の二次電池よりも、高エネルギー密度化が可能であることがわかった。さらに、実施例18の電極構造体に貯えた後放出できるリチウム量の最大値を対極を金属リチウムにして定電圧でリチウムを挿入して定電流でリチウムを放出して計測した結果、参考例9に用いた炭素材の負極に比べて2.5倍以上の蓄電容量を有していることも分かった。

【0210】

また、本実施例の二次電池は、非晶質相を有さない金属を負極に用いた参考例5～8の電池に対して、1.4～2.3倍サイクル寿命が向上することがわかった。

更に、電極材料層において集電体との界面のスズ元素の濃度を低くした実施例54の電池は、濃度を低くしていない実施例36の電池よりも、サイクル寿命が1.2倍に向上することがわかった。

【0211】

更に、実施例36～38と参考例8で作製した電池における0.1Cの充放電時の3サイクル目の充放電曲線を図21～24に示した。

参考例8の図24に示した放電曲線は、3段であるのに比べ、実施例36～38の図21～24の放電曲線は滑らかであることが分かる。

【0212】

尚、実施例47を除き、実施例36～54では、正極材料（正極活物質）として、負極の性能を評価するために、リチウム－マンガン酸化物を使用した。しかし、これに限定されるものでなく、リチウム－ニッケル酸化物、リチウム－コバルト酸化物、リチウム－バナジウム酸化物、上記リチウム－遷移金属酸化物の遷移金属の一部を他の元素に置換した酸化物材料など、各種のリチウムインターカレーション化合物も採用できる。さらに、正極材料（活物質）に高容量でサイクル寿命の長い非晶質性材料を使用するのも好ましい。

【0213】

また、電解液に関しても、実施例36～54まで1種類のものを使用した。本発明はこれに限定されるものではない。

【0214】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、リチウムの酸化反応とリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと電極が膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びないという問題を解決できる電極構造体が提供される。ひいては、サイクル寿命の長い、放電曲線のなだらかな、高容量、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明の電極構造体の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】

本発明の二次電池構成の一例を示す概略断面構成図である。

【図3】

単層式偏平型電池の構造を示す断面図である。

【図4】

スパイラル式円筒型電池の構造を示す断面図である。

【図5】

本発明の実施例1の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末のXRD回折チャートを示す図である。

【図6】

本発明の実施例2の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末のXRD回折チャートを示す図である。

【図7】

本発明の実施例3の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末のXRD回折チャートを示す図である。

【図8】

本発明の実施例4の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末のXRD回折チャートを示す図である。

【図9】

本発明の実施例5の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末のXRD回折チ

ヤートを示す図である。

【図 10】

本発明の実施例 6 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 11】

本発明の実施例 7 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 12】

本発明の実施例 8 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 13】

本発明の実施例 9 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 14】

本発明の実施例 10 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 15】

本発明の実施例 11 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 16】

本発明の実施例 12 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 17】

本発明の実施例 13 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 18】

本発明の実施例 14 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 19】

本発明の実施例 15 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 20】

本発明の実施例 16 の急冷法によって得られた金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 21】

本発明の実施例 36 で作製した電池の充放電曲線を示す図である。

【図 22】

本発明の実施例 37 で作製した電池の充放電曲線を示す図である。

【図 23】

本発明の実施例 38 で作製した電池の充放電曲線を示す図である。

【図 24】

本発明の参考例 8 で作製した電池の充放電曲線を示す図である。

【符号の説明】

- 100 集電体
- 101 電極材料層
- 102 電極構造体
- 103 非晶質相を有した金属
- 104 導電補助材
- 105 結着剤
- 201、301、403 負極
- 202、303、406 正極
- 203、302、407 イオン伝導体
- 204 負極端子
- 205 正極端子
- 206 電槽（ハウジング）
- 304 負極キャップ
- 305 正極缶
- 306、410 ガスケット

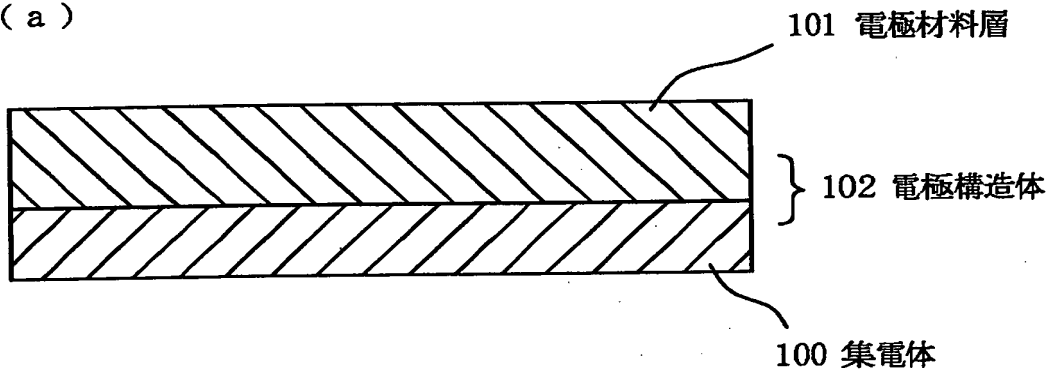
- 401 負極集電体
- 402 負極層
- 404 正極集電体
- 405 正極層
- 408 負極缶
- 409 正極キャップ
- 411 絶縁板
- 412 負極リード
- 413 正極リード
- 414 安全弁

【書類名】

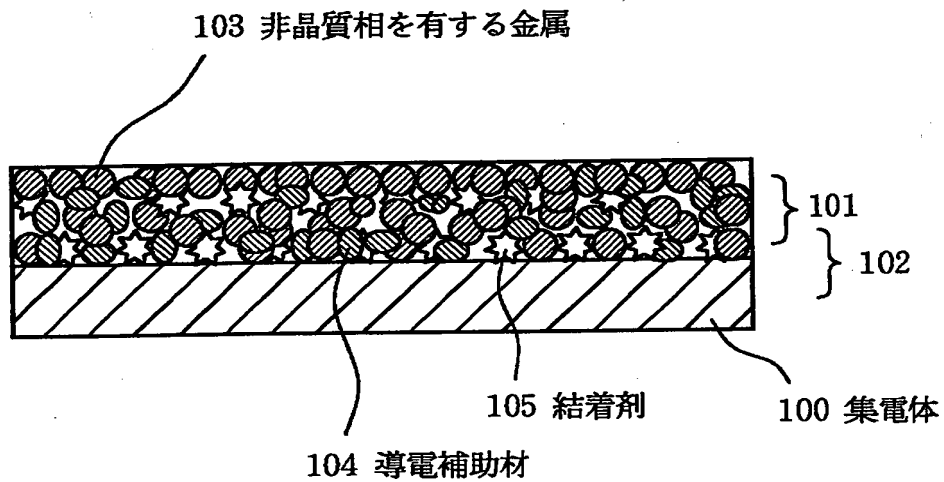
図面

【図 1】

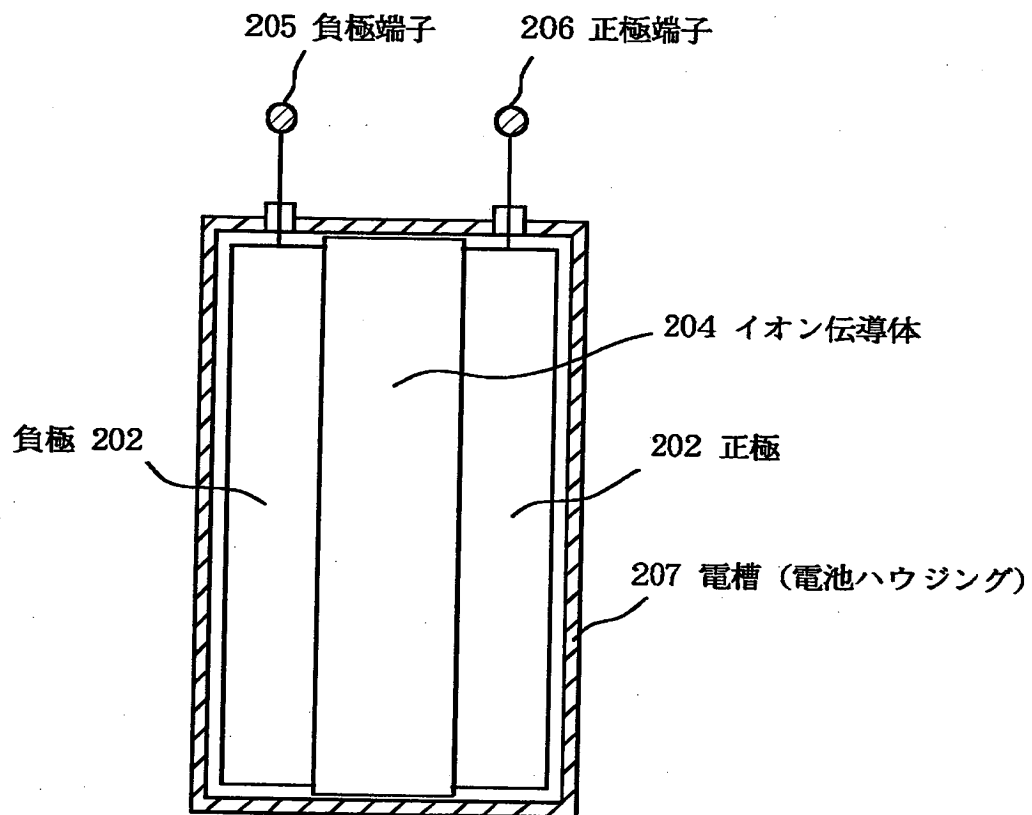
(a)



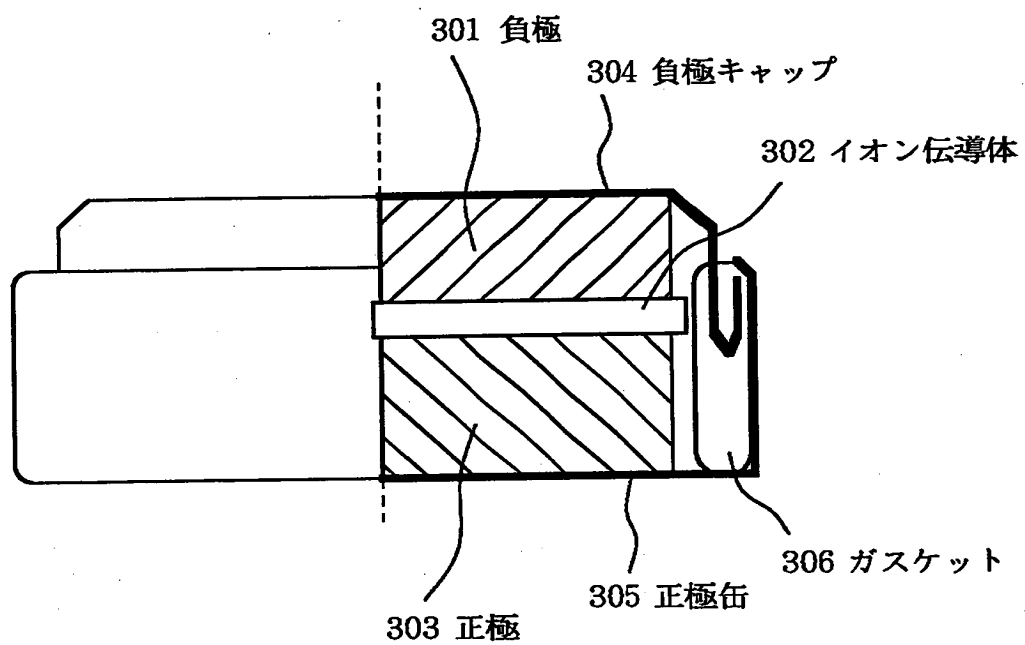
(b)



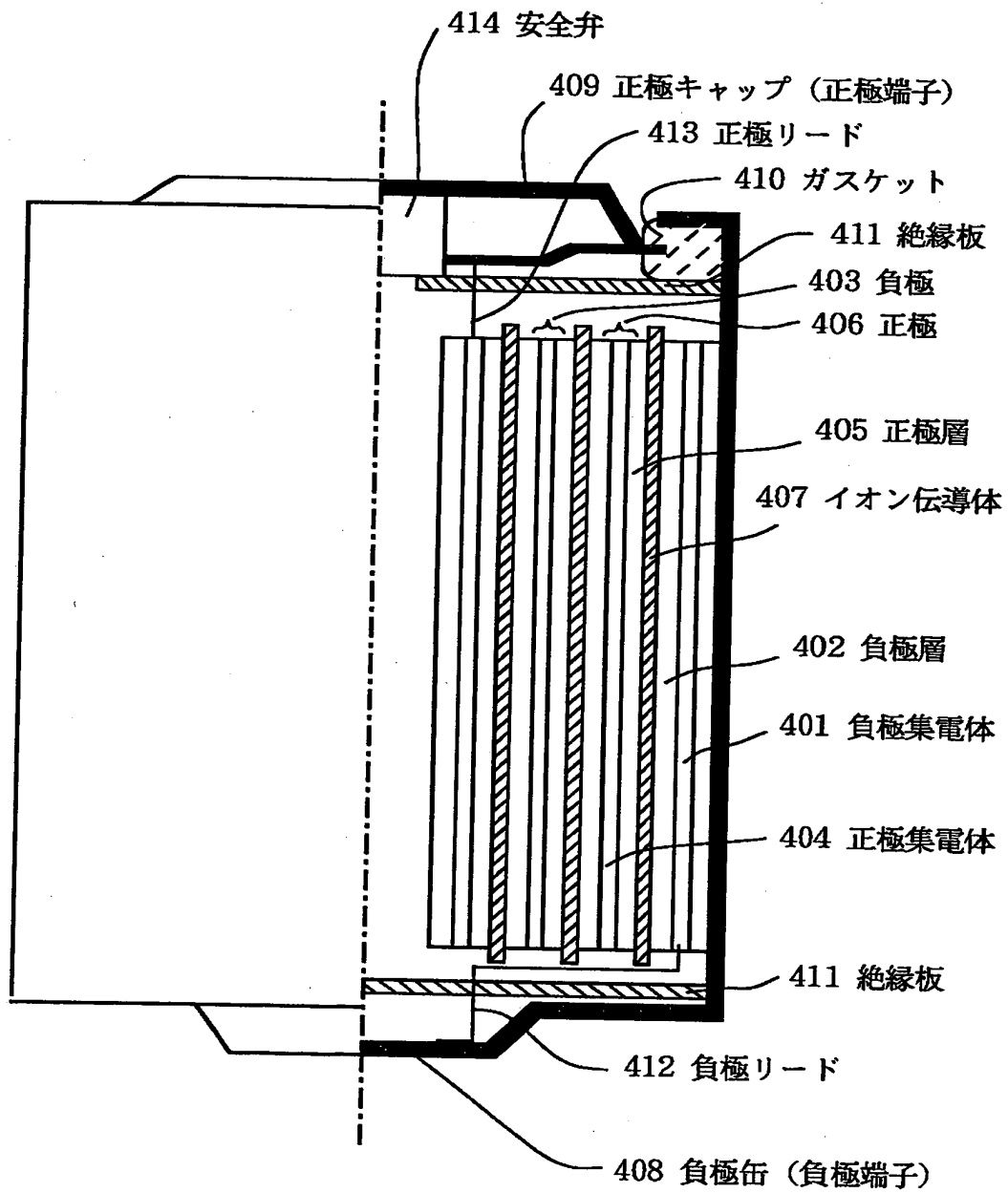
【図 2】



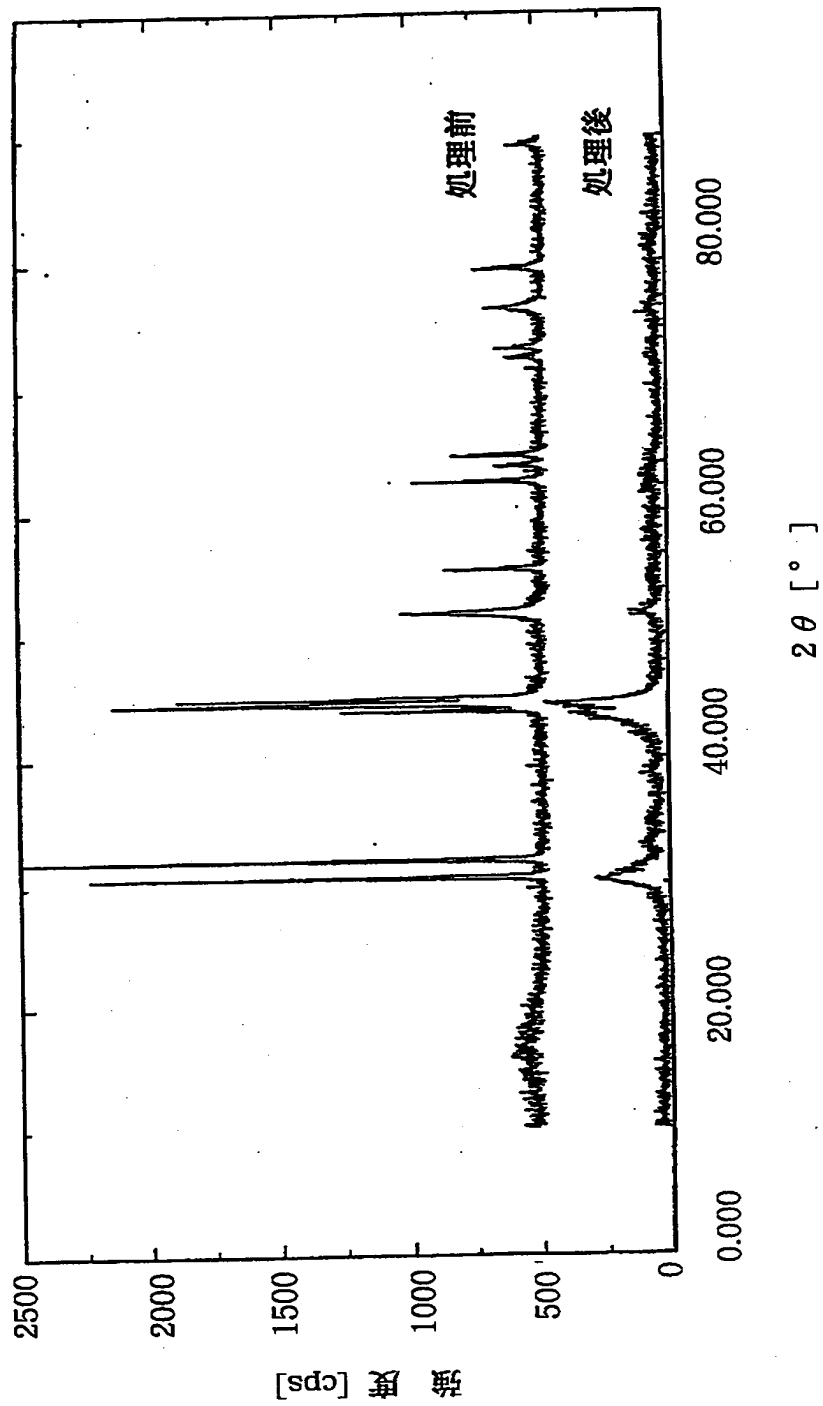
【図3】



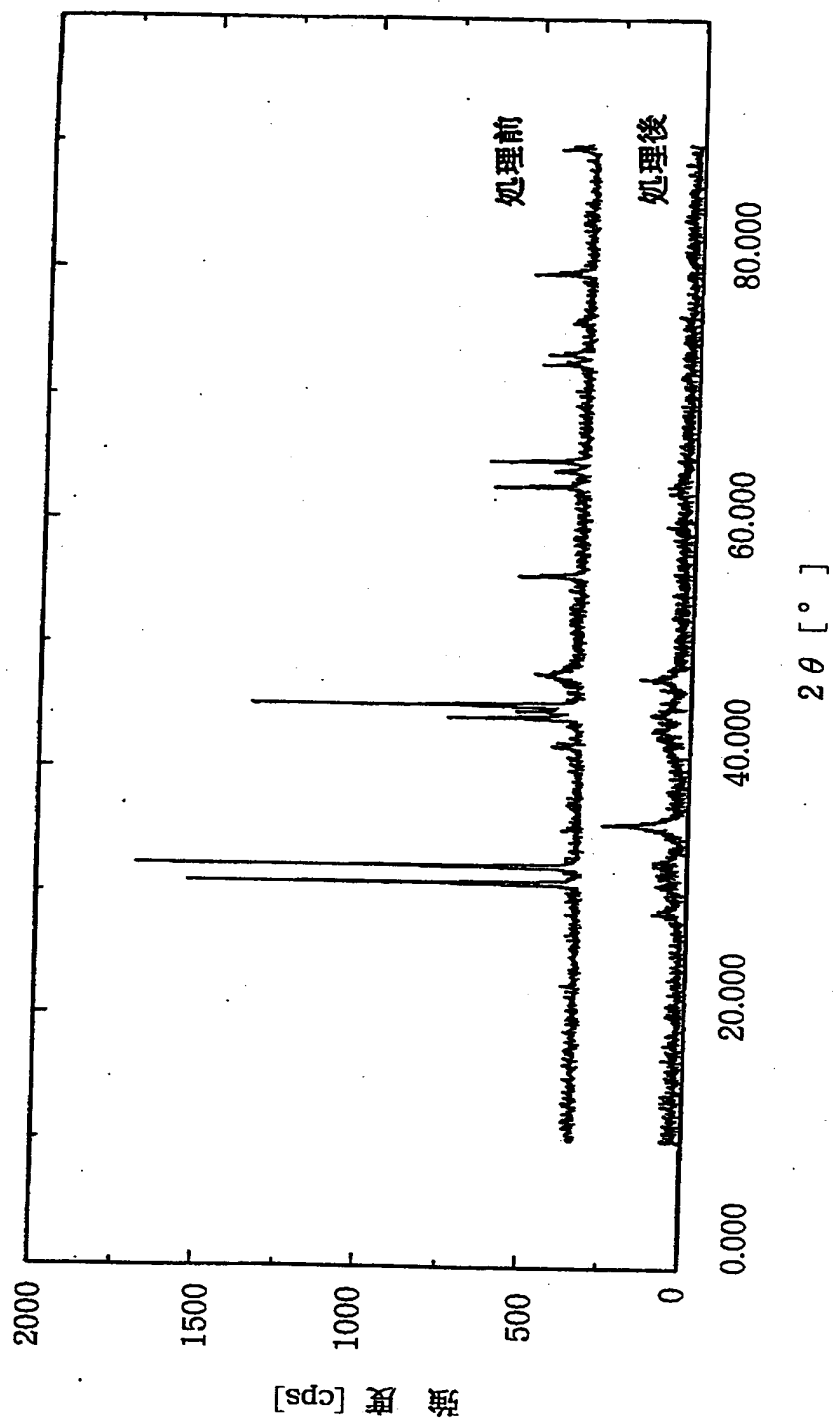
【図 4】



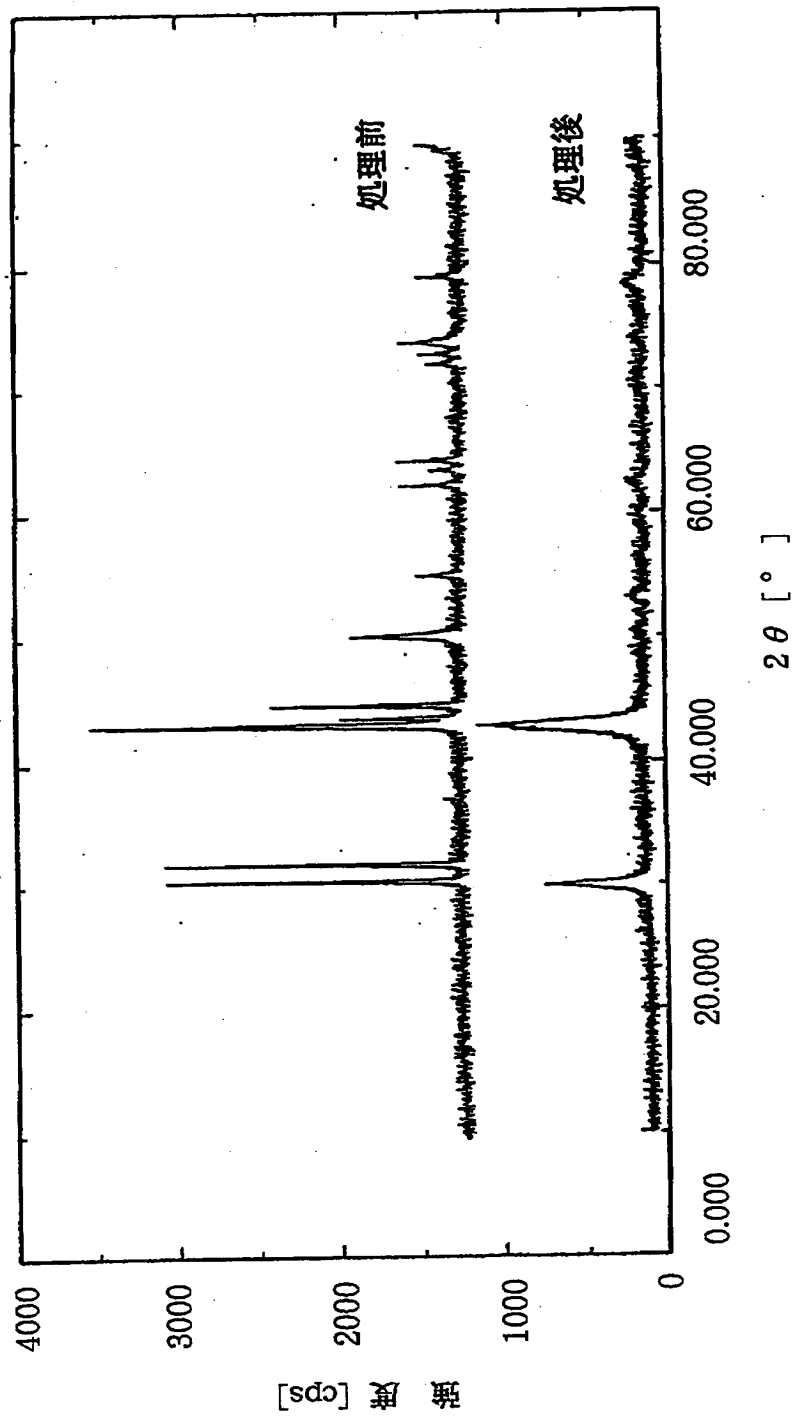
【図5】



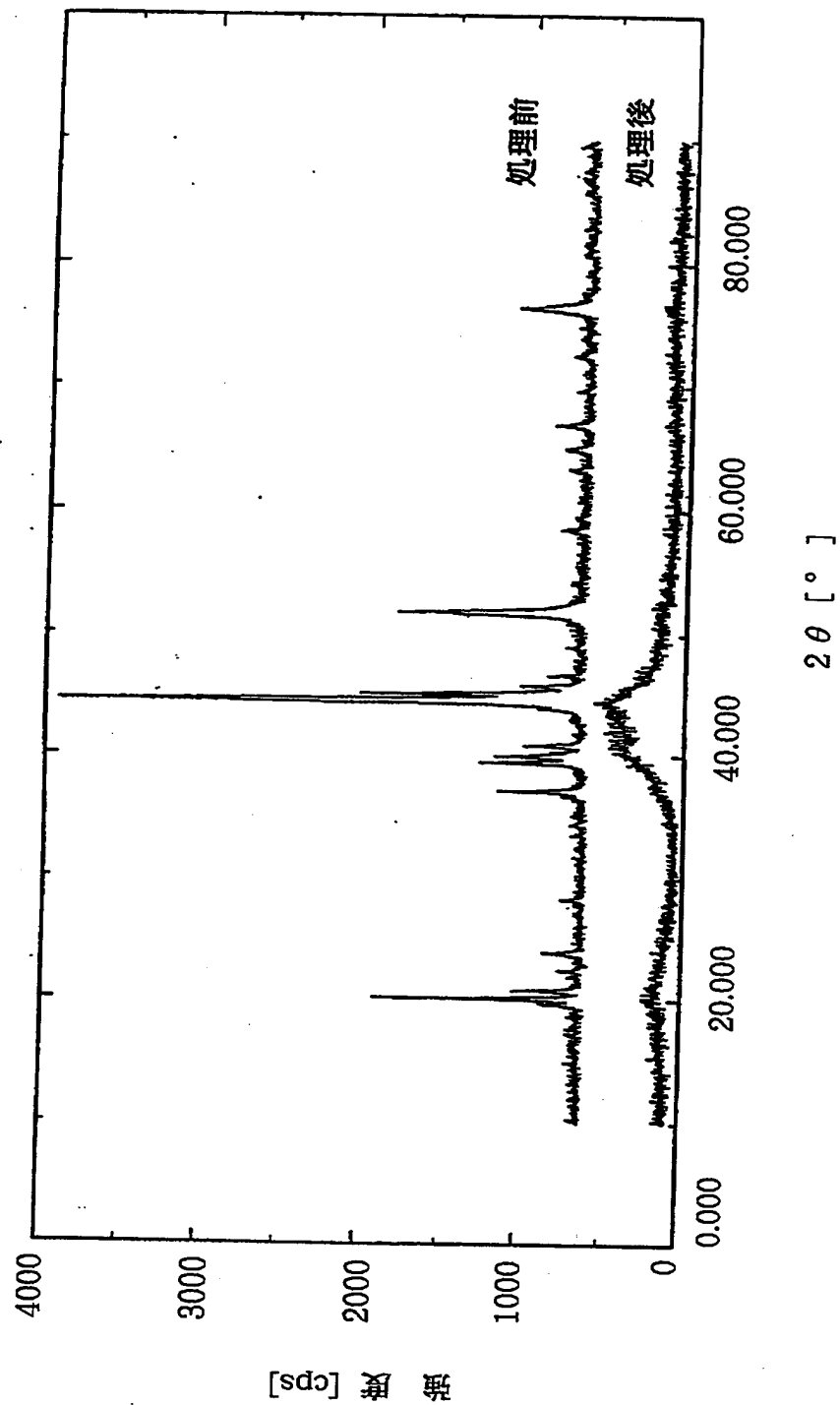
【図6】



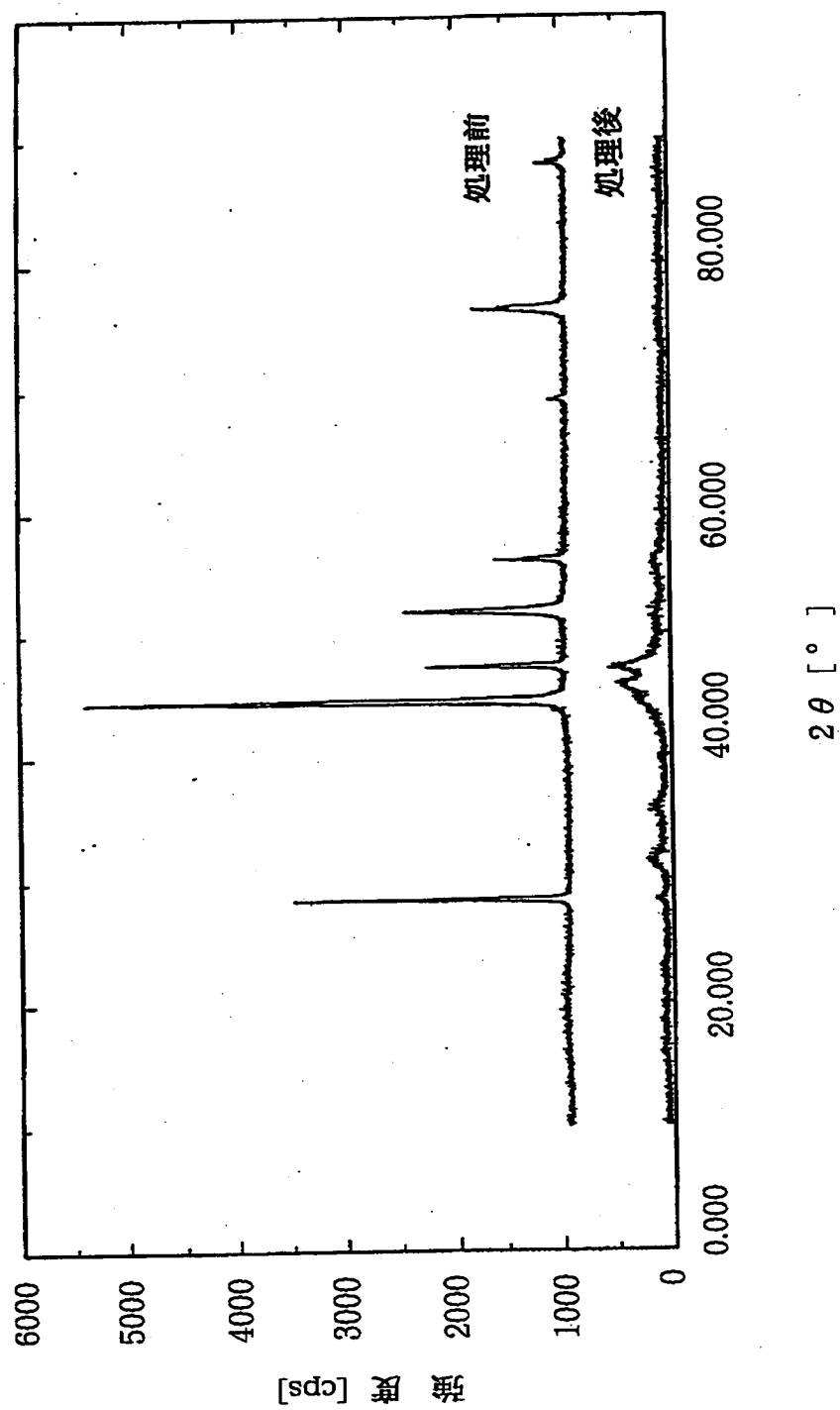
【図 7】



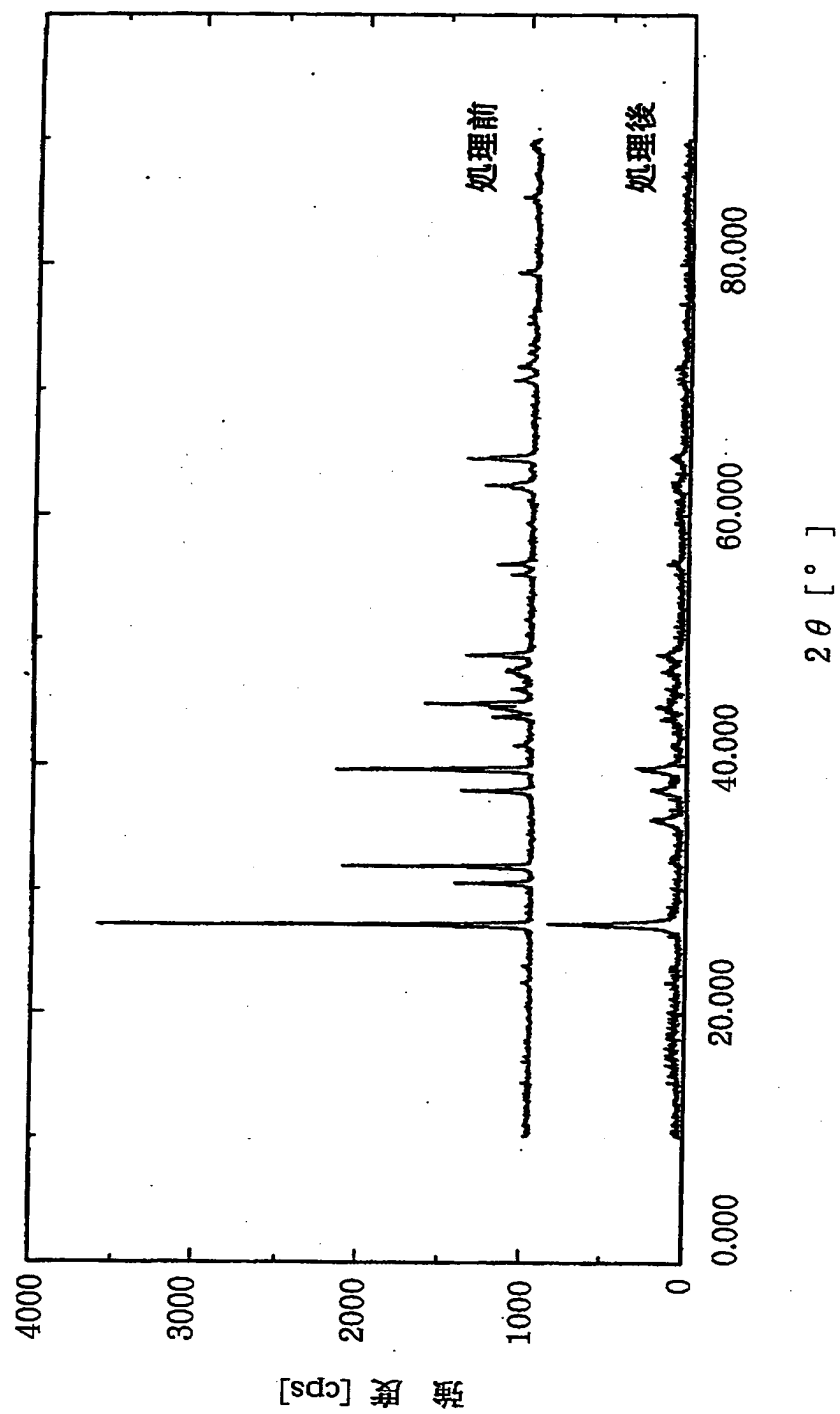
【图 8】



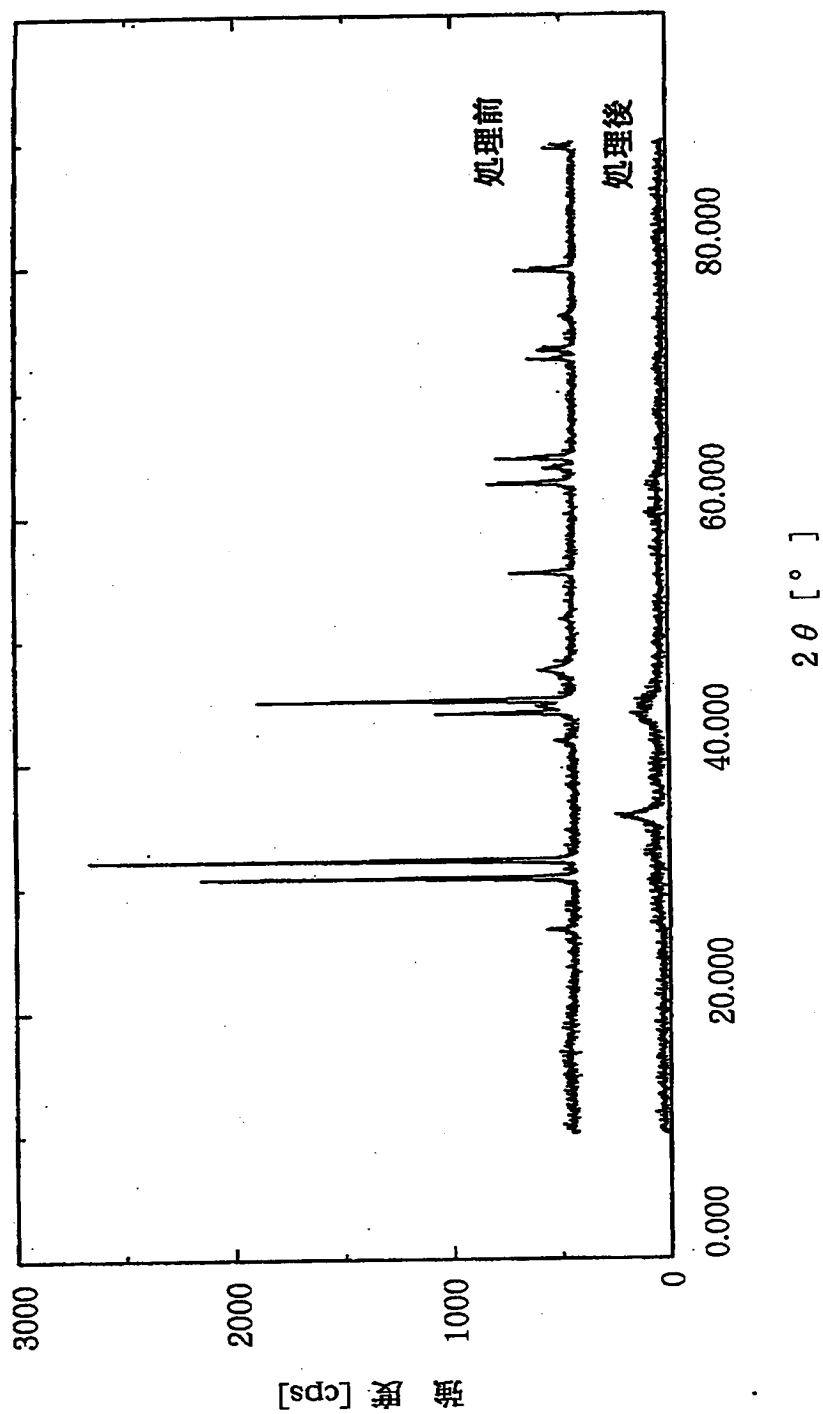
【图9】



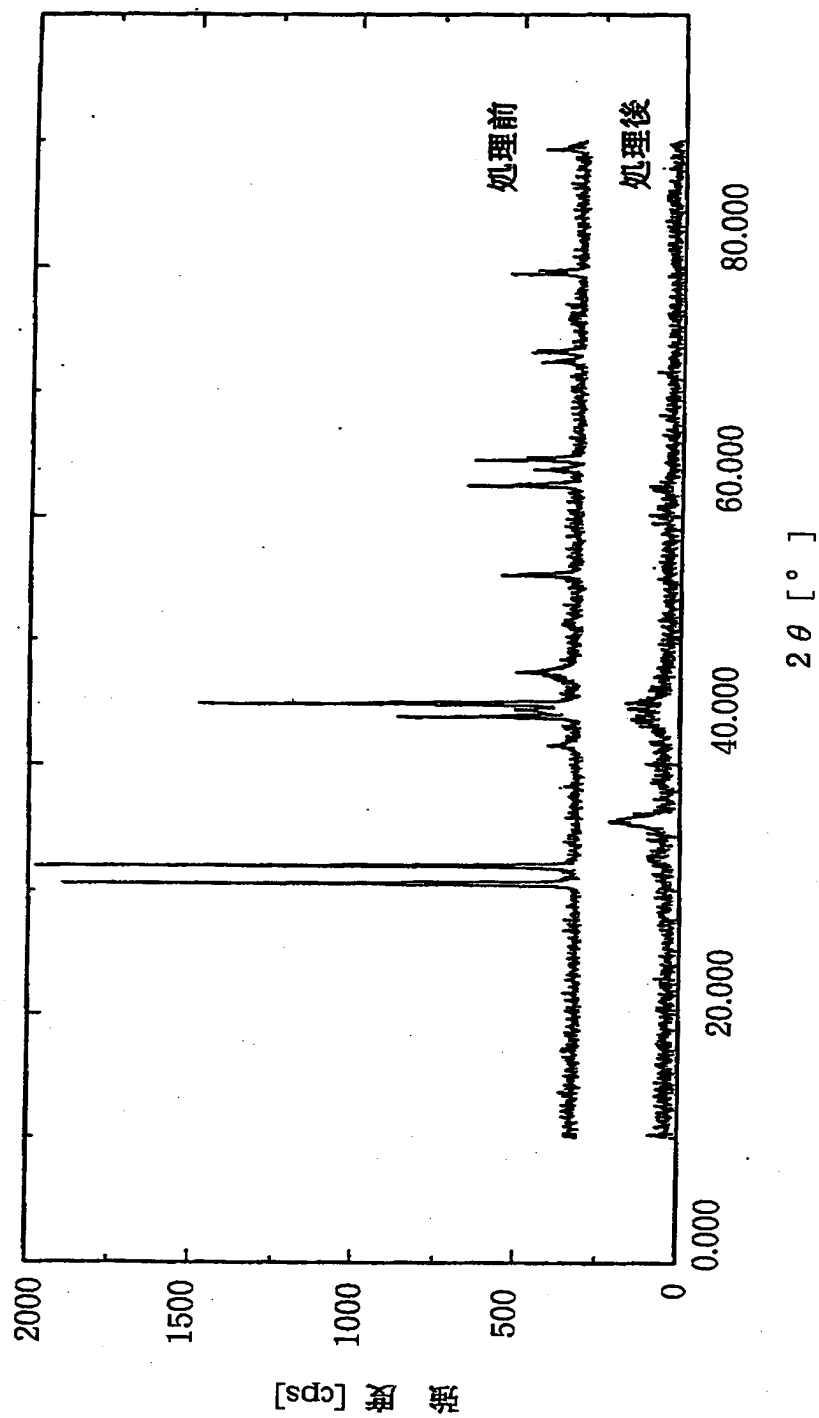
【図 10】



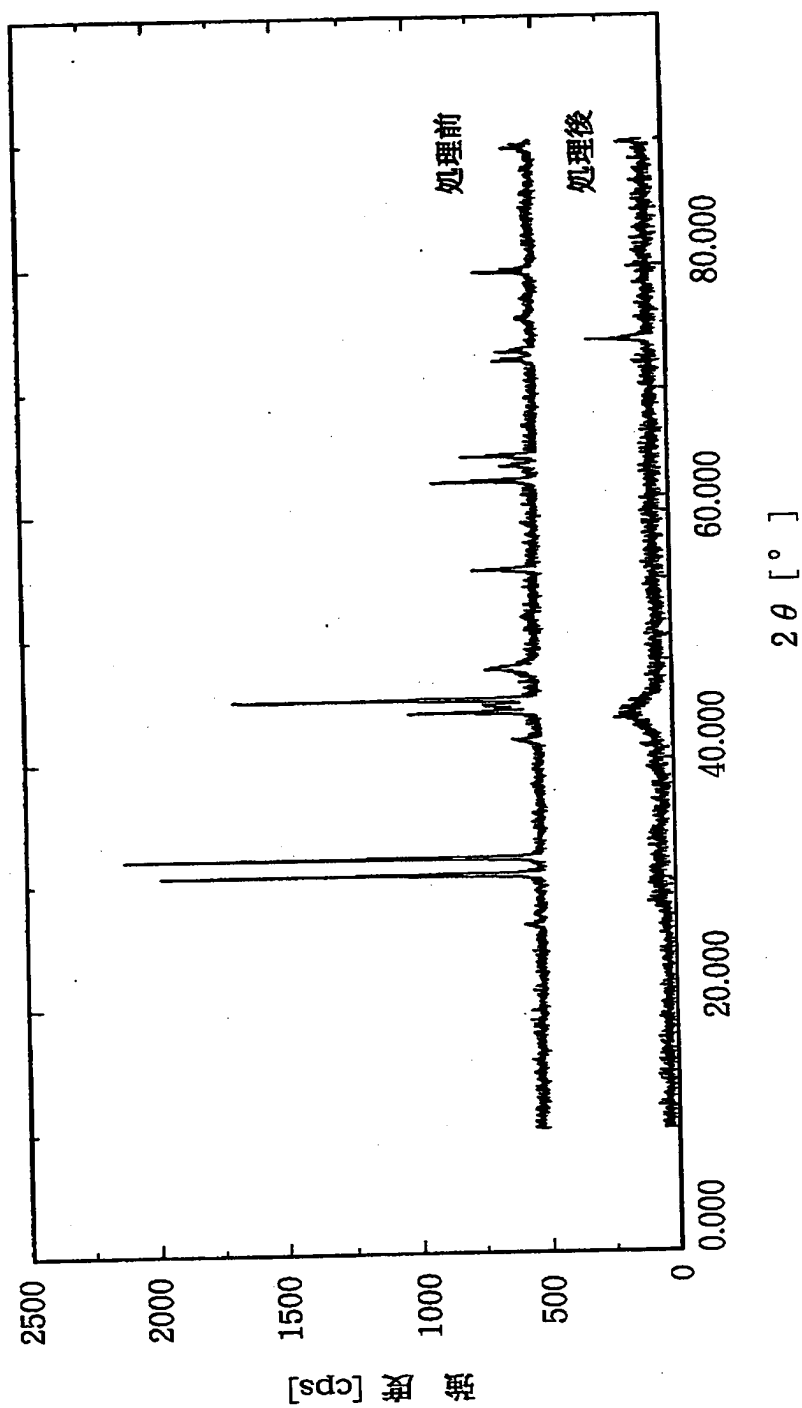
【図 11】



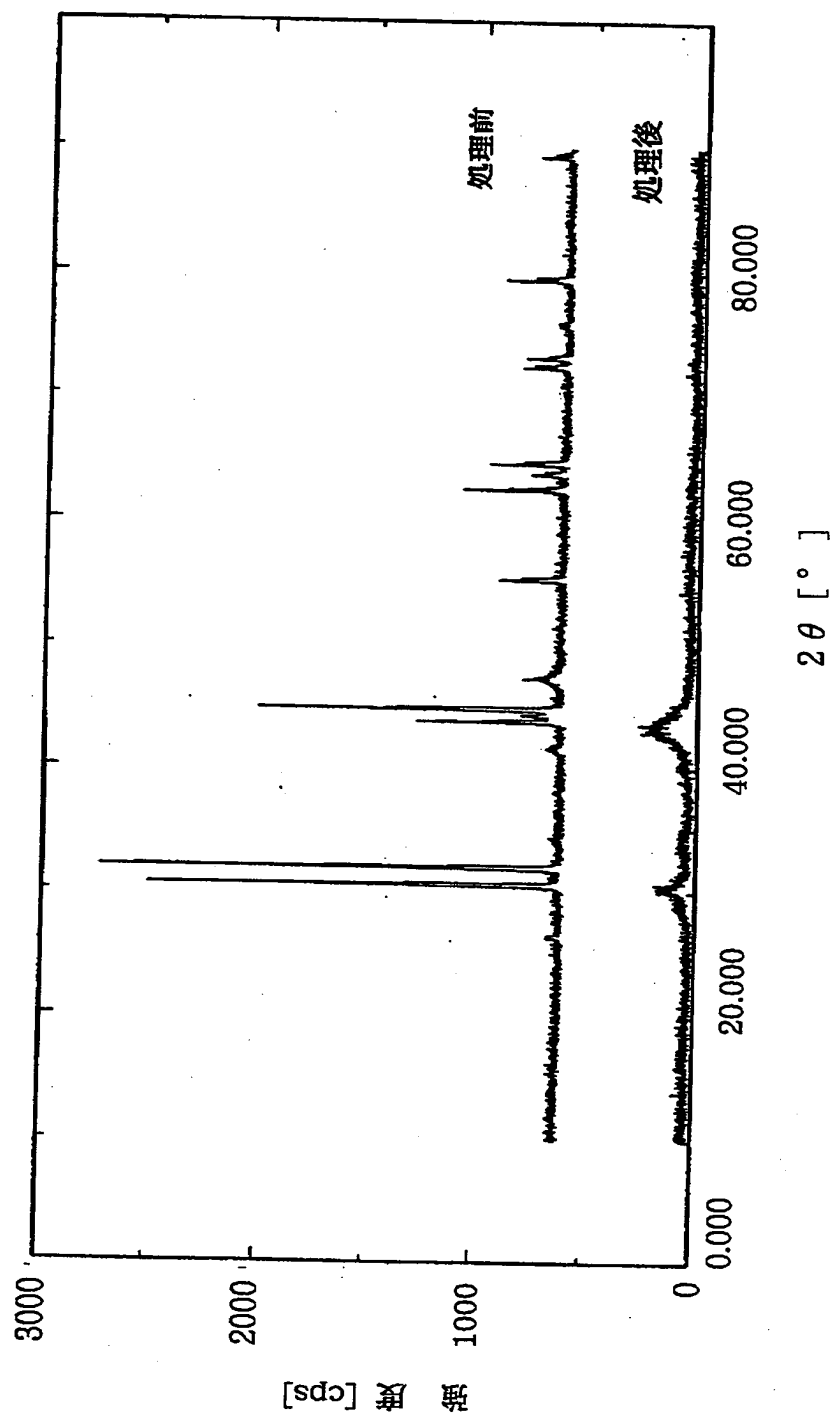
【図12】



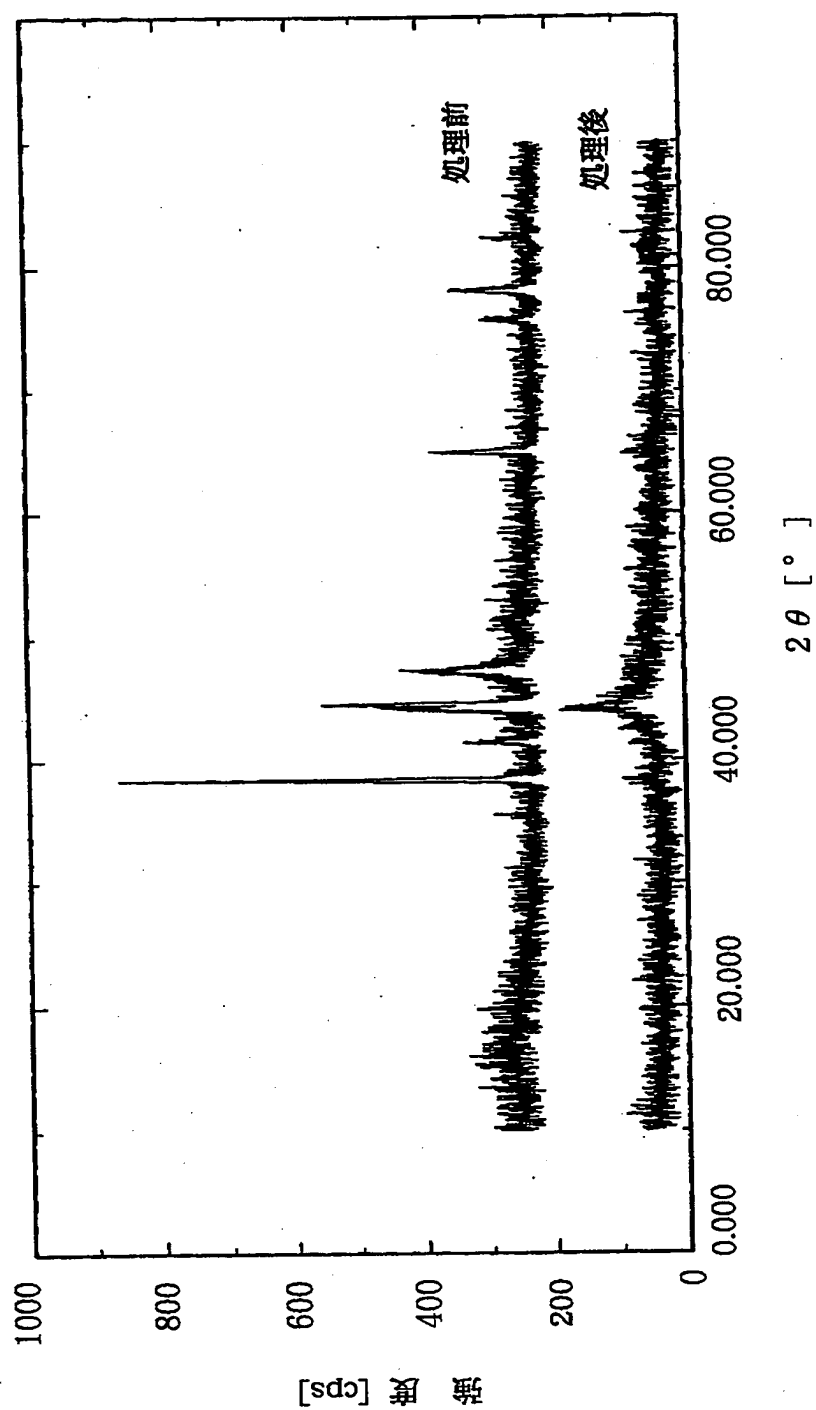
【図13】



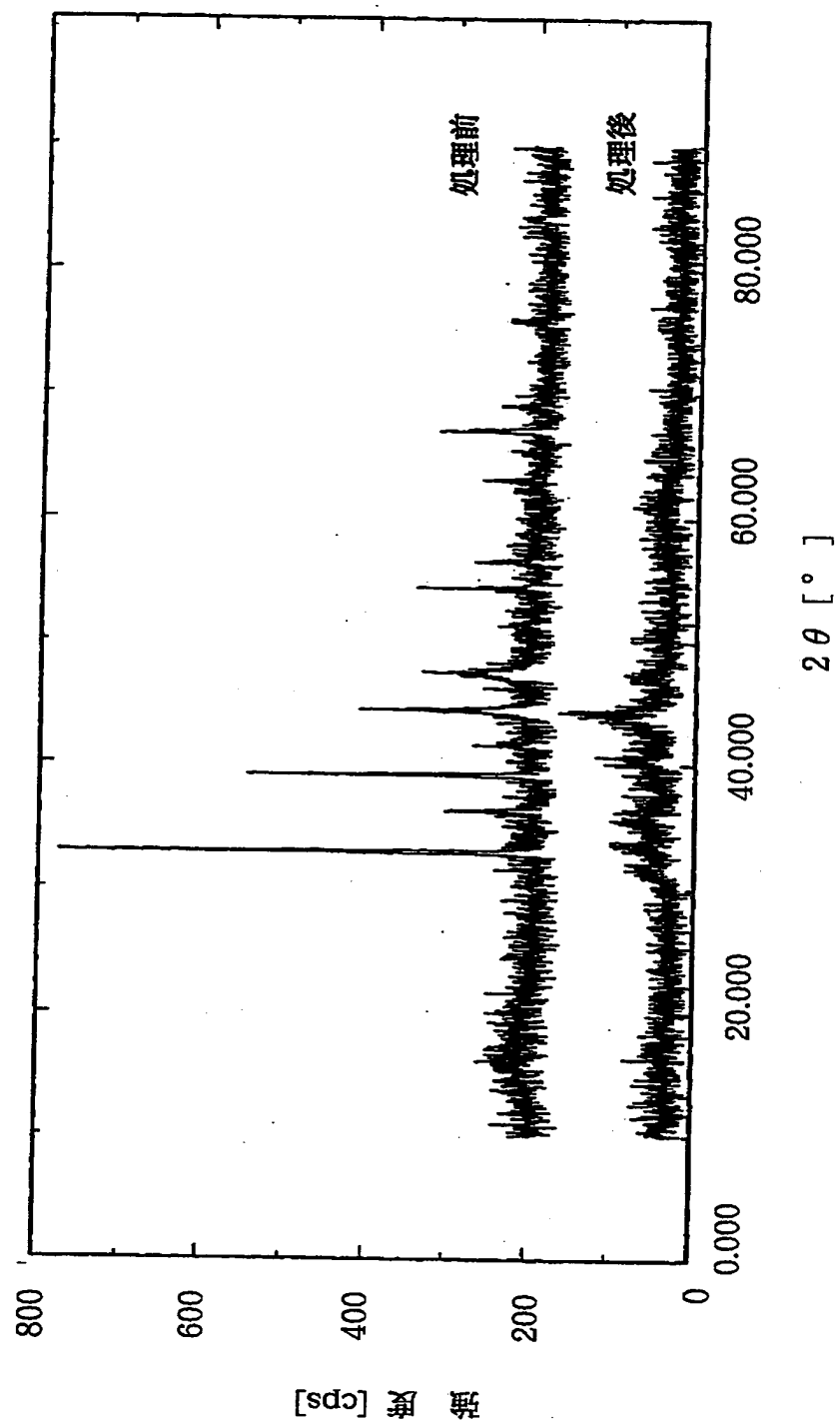
【図 14】



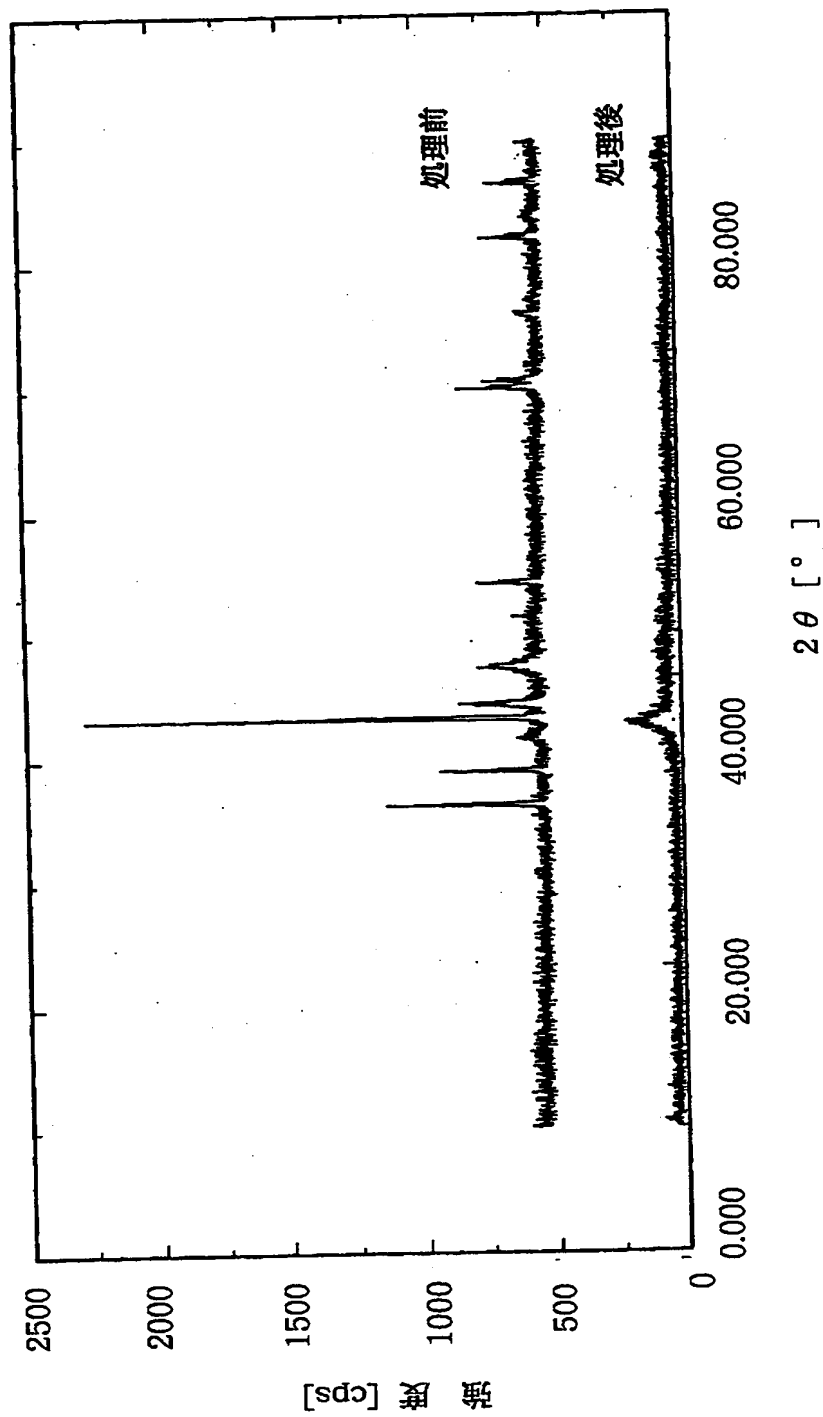
【図15】



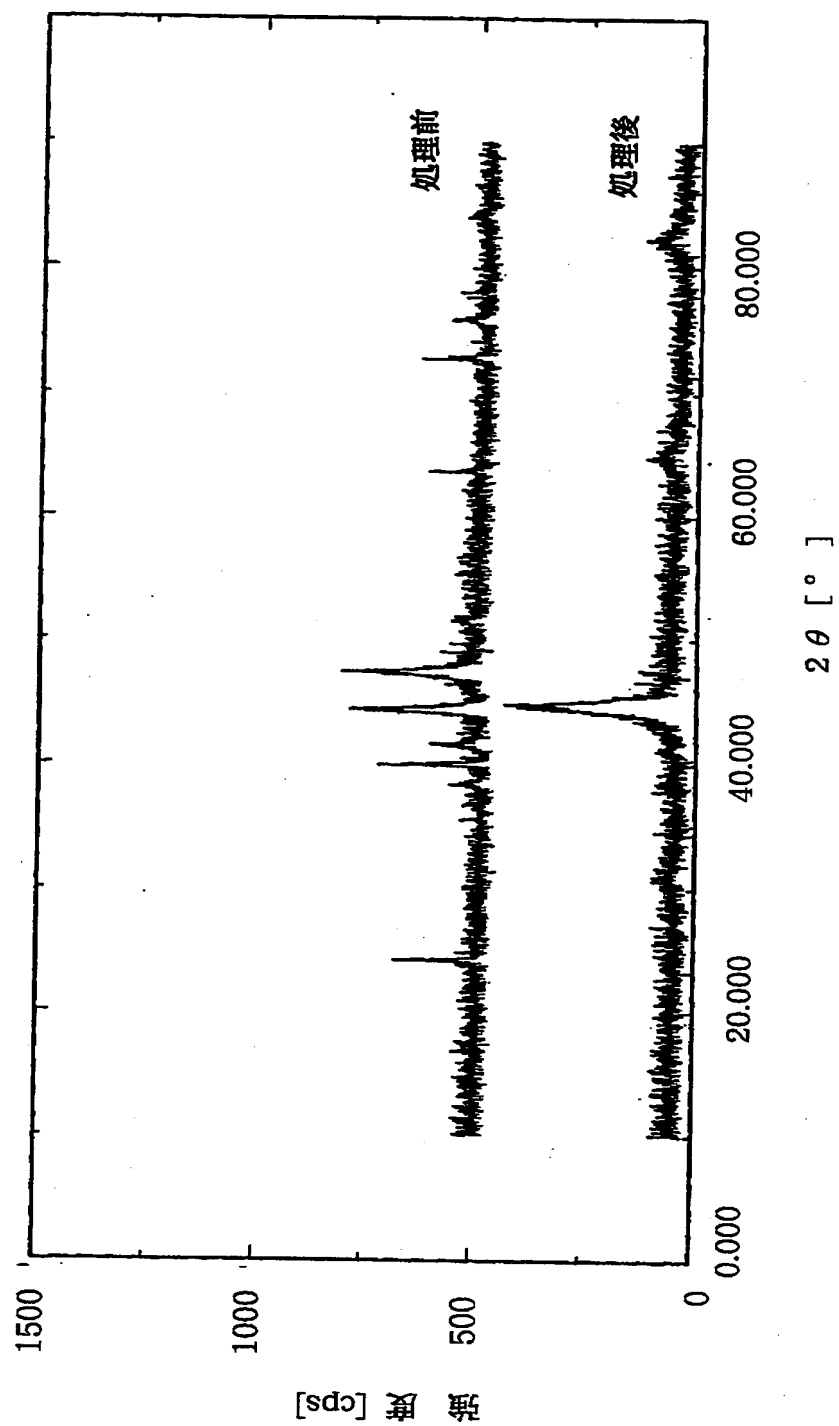
【図 16】



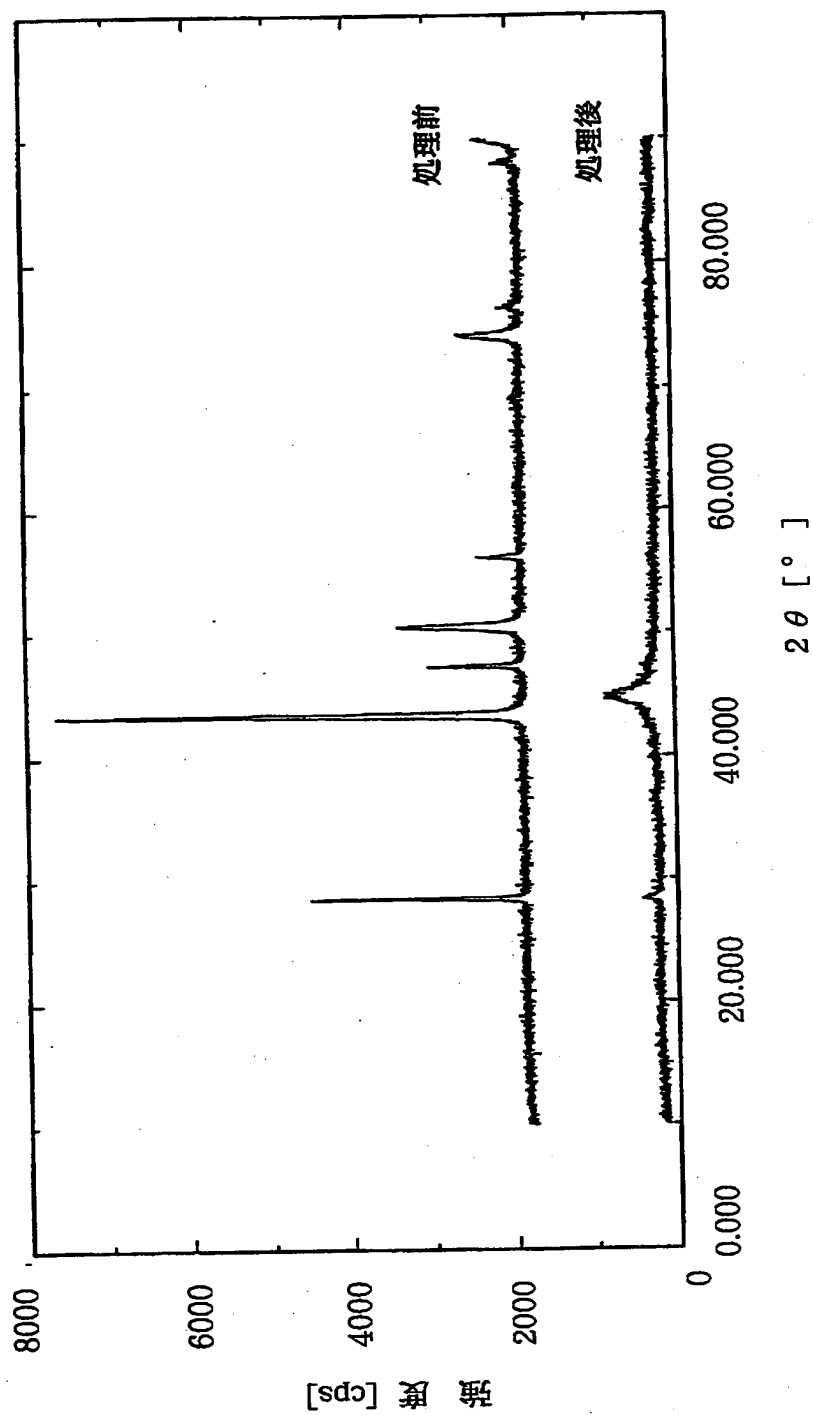
【図 17】



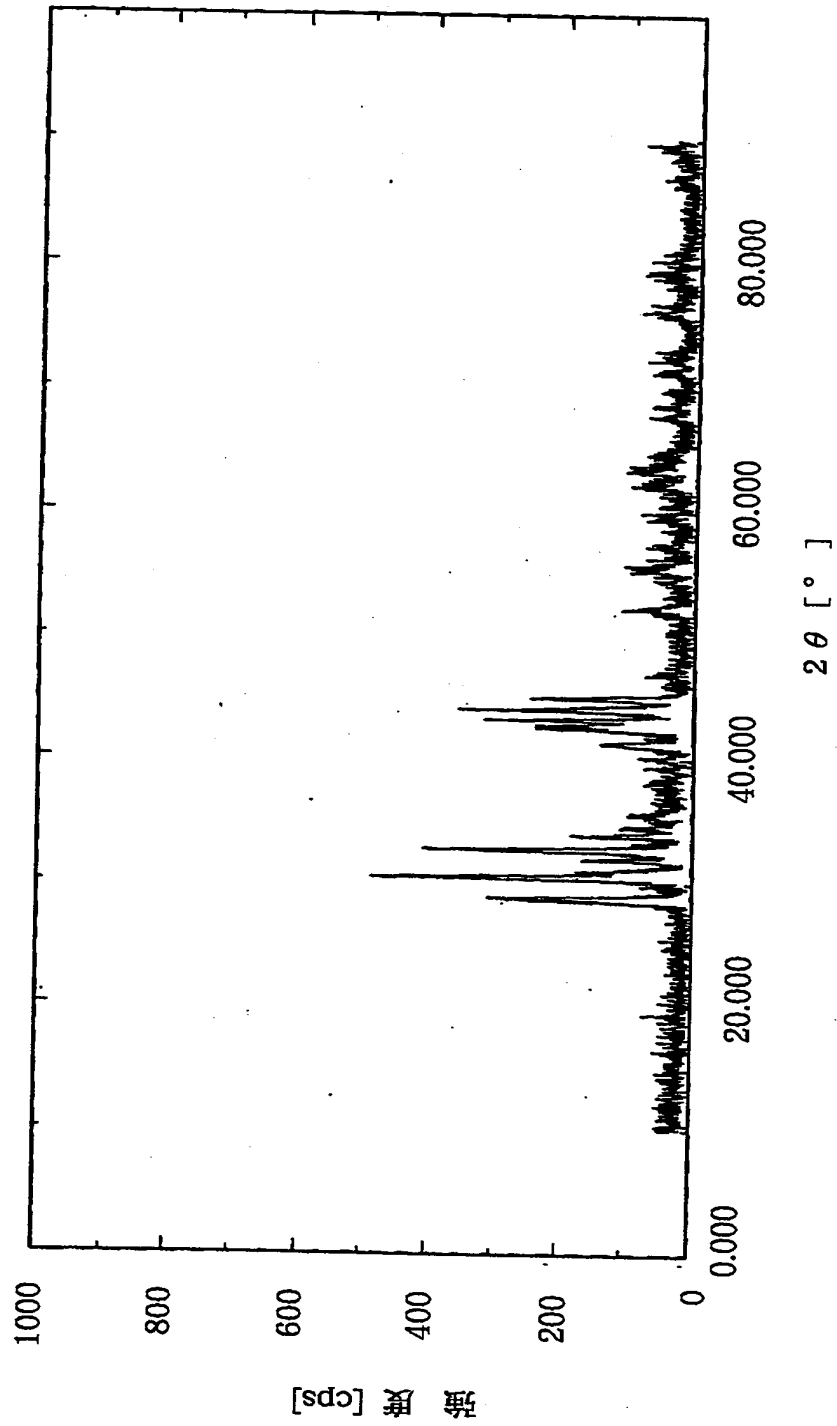
【図 18】



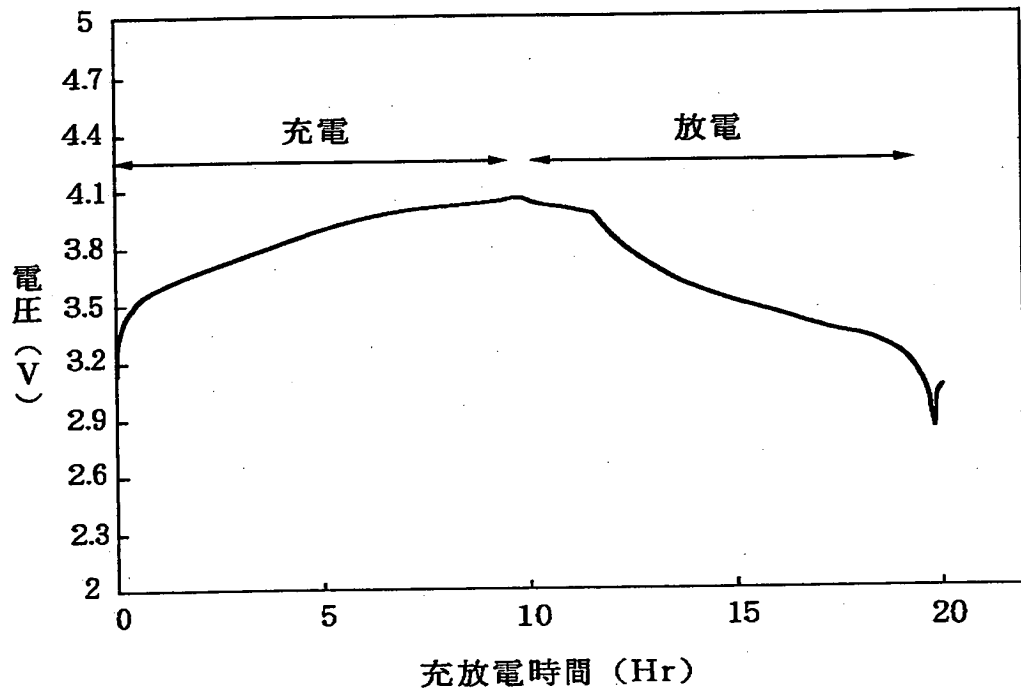
【図 19】



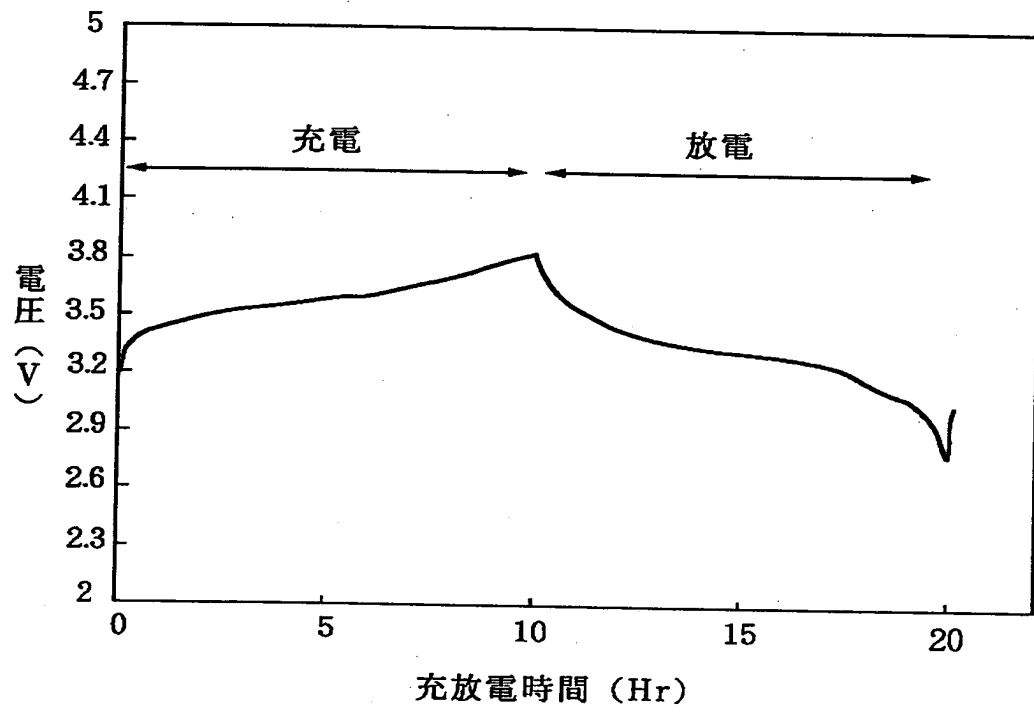
【図 20】



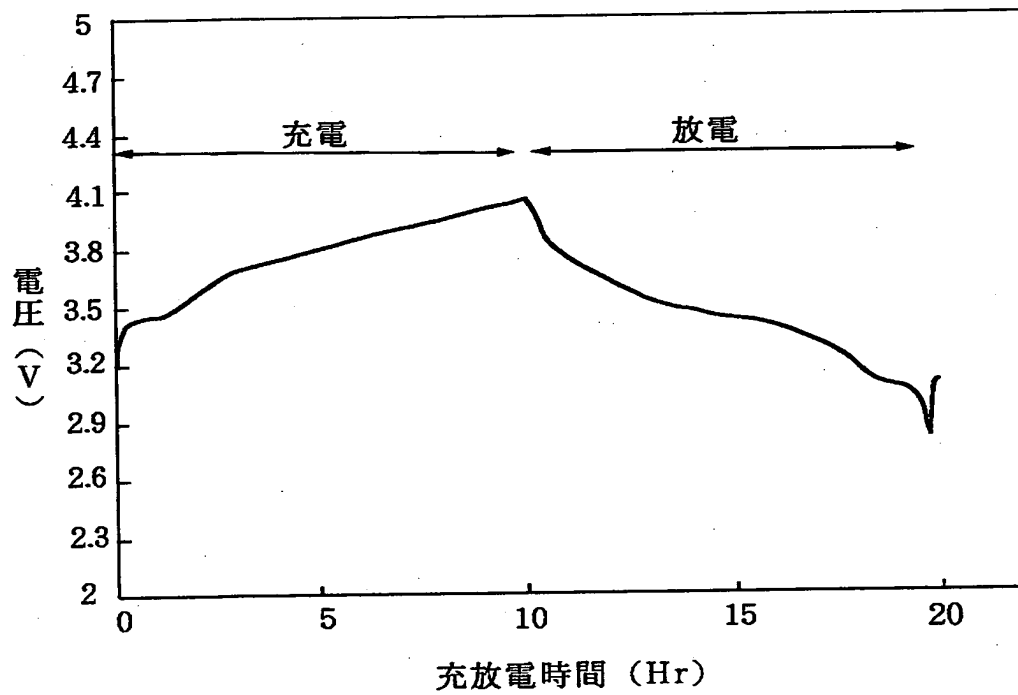
【図21】



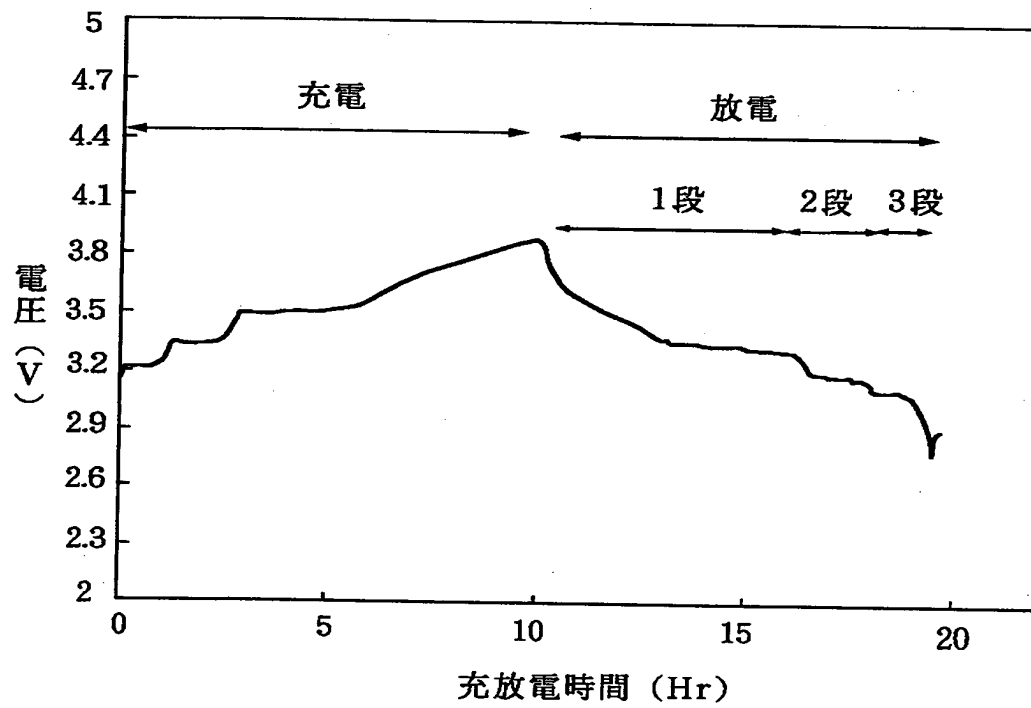
【図 2 2】



【図 23】



【図24】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル寿命が長く、かつ、高容量、エネルギー密度の高い、リチウム二次電池に寄与する電極構造体を提供する。

【解決手段】 集電体 100 と、電気化学反応でリチウムと合金化する非晶質相を有した金属から成る電極材料層 101 とから構成され電極構造体。

【選択図】 図 1

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100069017

【住所又は居所】

東京都豊島区北大塚2丁目11番5号 平和堂ビル
403号室 渡辺特許事務所

【氏名又は名称】

渡辺 徳廣

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キャノン株式会社

This Page Blank (uspto)